

PAT-NO: JP02004014335A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 2004014335 A

TITLE: ORGANIC ELECTROLUMINESCENT (EL) ELEMENT,  
DISPLAY DEVICE,  
LIGHT EMITTING METHOD, AND DISPLAY METHOD

PUBN-DATE: January '15, 2004

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
OKADA, HISAHIRO	N/A
ITO, SATOSHI	N/A
FURUSAWA, NAOKO	N/A
SUZUKI, TAKAYUKI	N/A
HOSHINO, HIDEKI	N/A

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
KONICA MINOLTA HOLDINGS INC	N/A

APPL-NO: JP2002167085

APPL-DATE: June 7, 2002

INT-CL (IPC): H05B033/12, H05B033/02 , H05B033/14 , H05B033/24

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an organic EL element having high luminous efficiency and a wide visual field angle without causing color variation depending on an angle, to provide its light emitting method, to provide a display device and its display method using the organic EL element, and to provide a transparent substrate suitable for portage, having low moisture permeability and applicable to the organic EL element.

SOLUTION: An organic electroluminescent part having an optical fine

resonator structure and emitting light having color in a bluish-violet region,  
and a color conversion part emitting fluorescence of visible light by absorbing  
light emitted from the organic electroluminescent part are each characteristically an inorganic phosphor having particle diameters of 0.05-1.0  $\mu\text{m}$ .

COPYRIGHT: (C) 2004, JPO

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-14335

(P2004-14335A)

(43) 公開日 平成16年1月15日(2004.1.15)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	F I	テーマコード (参考)
H05B 33/12	H05B 33/12	3K007
H05B 33/02	H05B 33/02	
H05B 33/14	H05B 33/14	A
H05B 33/24	H05B 33/24	

審査請求 未請求 請求項の数 27 O L (全 46 頁)

(21) 出願番号	特願2002-167085 (P2002-167085)	(71) 出願人	000001270
(22) 出願日	平成14年6月7日(2002.6.7)		コニカミノルタホールディングス株式会社
		(72) 発明者	岡田 尚大
			東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会
			社内
		(72) 発明者	伊藤 聡
			東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会
			社内
		(72) 発明者	古澤 直子
			東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会
			社内
		(72) 発明者	鈴木 隆行
			東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会
			社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機エレクトロルミネッセンス素子、表示装置、発光方法および表示方法

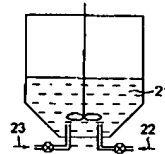
## (57) 【要約】

【課題】 高い発光効率を有し、視野角が広く、且つ、角度による色変化のない有機EL素子とその発光方法、該有機EL素子を用いた表示装置とその表示方法、および、携帯適正があり、透湿性が低い、有機EL素子に適用可能な透明基板を提供する。

【解決手段】 光学的微小共振器構造を有し、発光が青紫領域の色である有機エレクトロルミネッセンス部と、前記有機エレクトロルミネッセンス部からの発光を吸収することにより可視光の蛍光を発光する色変換部が、粒径が0.05～1.0 μmの無機蛍光体であることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子、表示装置、発光方法および表示方法。

【選択図】

図1



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

光学的微小共振器構造を有し、発光が青紫領域の色である有機エレクトロルミネッセンス部と、前記有機エレクトロルミネッセンス部からの発光を吸収することにより可視光の蛍光を発光する色変換部が、粒径が $0.05 \sim 1.0 \mu\text{m}$ の無機蛍光体であることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

## 【請求項2】

光学的微小共振器構造を有し、発光が青紫領域の色である有機エレクトロルミネッセンス部と、前記有機エレクトロルミネッセンス部からの発光を吸収することにより可視光の蛍光を発光する色変換部が、BaとSiを含む無機蛍光体であることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

10

## 【請求項3】

光学的微小共振器構造を有し、発光が青紫領域の色である有機エレクトロルミネッセンス部と、前記有機エレクトロルミネッセンス部からの発光を吸収することにより可視光の蛍光を発光する色変換部が、粒径が $0.05 \sim 1.0 \mu\text{m}$ のBaとSiを含む無機蛍光体であることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

## 【請求項4】

光学的微小共振器構造を有し、発光が青紫領域の色である有機エレクトロルミネッセンス部と、前記有機エレクトロルミネッセンス部からの発光を吸収することにより可視光の蛍光を発光する色変換部が、粒径が $0.05 \sim 1.0 \mu\text{m}$ の $\text{Ba}_{2-a}\text{Eu}_a\text{SiO}_4$ であることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

20

## 【請求項5】

光学的微小共振器構造を有し、発光が青紫領域の色である有機エレクトロルミネッセンス部と、前記有機エレクトロルミネッセンス部からの発光を吸収することにより可視光の蛍光を発光する色変換部が、BaとMgを含む無機蛍光体であることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

## 【請求項6】

光学的微小共振器構造を有し、発光が青紫領域の色である有機エレクトロルミネッセンス部と、前記有機エレクトロルミネッセンス部からの発光を吸収することにより可視光の蛍光を発光する色変換部が、粒径が $0.05 \sim 1.0 \mu\text{m}$ のBaとMgを含む無機蛍光体であることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

30

## 【請求項7】

光学的微小共振器構造を有し、発光が青紫領域の色である有機エレクトロルミネッセンス部と、前記有機エレクトロルミネッセンス部からの発光を吸収することにより可視光の蛍光を発光する色変換部が、粒径が $0.05 \sim 1.0 \mu\text{m}$ の $\text{Ba}_{1-a}\text{Eu}_a\text{MgAl}_2\text{O}_7$ であることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

## 【請求項8】

光学的微小共振器構造を有し、発光が青紫領域の色である有機エレクトロルミネッセンス部と、前記有機エレクトロルミネッセンス部からの発光を吸収することにより可視光の蛍光を発光する色変換部が、KとWを含む無機蛍光体であることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

40

## 【請求項9】

光学的微小共振器構造を有し、発光が青紫領域の色である有機エレクトロルミネッセンス部と、前記有機エレクトロルミネッセンス部からの発光を吸収することにより可視光の蛍光を発光する色変換部が、粒径が $0.05 \sim 1.0 \mu\text{m}$ のKとWを含む無機蛍光体であることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

## 【請求項10】

光学的微小共振器構造を有し、発光が青紫領域の色である有機エレクトロルミネッセンス部と、前記有機エレクトロルミネッセンス部からの発光を吸収することにより可視光の蛍光を発光する色変換部が、粒径が $0.05 \sim 1.0 \mu\text{m}$ の $\text{K}_5\text{Eu}_{2.5}(\text{WO}_4)_6$ 。

50

25 であることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項11】

有機エレクトロルミネッセンス部が、透明基体の上側に設けられ、前記透明基体側から、ハーフミラー部、発光層を含む有機化合物薄膜、および光反射部をこの順序で有するものであることを特徴とする請求項1～10のいずれか1項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項12】

ハーフミラー部が、透明基体側から、誘電体ミラーおよび透明電極をこの順序で有するものであることを特徴とする請求項1～11のいずれか1項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

10

【請求項13】

光反射部が、金属電極であることを特徴とする請求項1～12のいずれか1項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項14】

色変換部が、誘電体ミラーの下側に設けられていることを特徴とする請求項1～13のいずれか1項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項15】

誘電体ミラーは、酸化ケイ素を主成分とする層と酸化チタンを主成分とする層とを複数層積層したものであることを特徴とする請求項1～14のいずれか1項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

20

【請求項16】

酸化ケイ素を主成分とする層および酸化チタンを主成分とする層の少なくとも1層が、酸窒化ケイ素または酸窒化チタンを含有することを特徴とする請求項15に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項17】

透明基体が透明樹脂フィルムであることを特徴とする請求項1～16のいずれか1項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項18】

請求項1～17のいずれか1項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子から構成されることを特徴とする表示装置。

30

【請求項19】

光学的微小共振器構造を有し、発光が青紫領域の色である有機エレクトロルミネッセンス部からの発光を、色変換部に吸収させることにより可視光の蛍光を発光させることを特徴とする発光方法。

【請求項20】

有機エレクトロルミネッセンス部は、透明基体の上側に設けられ、前記透明基体側から、ハーフミラー部、発光層を含む有機化合物薄膜、および光反射部をこの順序で有するものであることを特徴とする請求項19に記載の発光方法。

【請求項21】

ハーフミラー部が、透明基体側から、誘電体ミラーおよび透明電極をこの順序で有するものであることを特徴とする請求項20に記載の発光方法。

40

【請求項22】

光反射部が、金属電極であることを特徴とする請求項20または21に記載の発光方法。

【請求項23】

色変換部が、誘電体ミラーの下側に設けられていることを特徴とする請求項20～22のいずれか1項に記載の発光方法。

【請求項24】

誘電体ミラーが、酸化ケイ素を主成分とする層と酸化チタンを主成分とする層とを複数層積層したものであることを特徴とする請求項20～23のいずれか1項に記載の発光方法。

50

## 【請求項 25】

酸化ケイ素を主成分とする層および酸化チタンを主成分とする層の少なくとも1層が、酸窒化ケイ素または酸窒化チタンを含有することを特徴とする請求項 24 に記載の発光方法。

## 【請求項 26】

透明基体が、透明樹脂フィルムであることを特徴とする請求項 20～25 のいずれか1項に記載の発光方法。

## 【請求項 27】

請求項 19～26 のいずれか1項に記載の発光方法による発光を用いて表示を行うことを特徴とする表示方法。

10

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【発明の属する技術分野】

本発明は、有機エレクトロルミネッセンス（以下、単に有機ELとも称する）素子、表示装置、発光方法および表示方法に関する。

## 【0002】

## 【従来の技術】

従来、無機エレクトロルミネッセンス素子は平面型光源として使用されてきたが、該発光素子を駆動させるためには交流の高電圧が必要である。

## 【0003】

最近開発された、有機EL素子は、蛍光性有機化合物を含む有機化合物薄膜を陰極と陽極とで挟んだ構成を有し、前記薄膜に電子及び正孔を注入して再結合させることにより励起子（エキシトン）を生成させ、このエキシトンが失活する際の光の放出（蛍光・燐光）を利用して発光する素子である。通常、この発光を利用するために、有機化合物薄膜を挟む電極の少なくとも一方は、ITO等の透明電極が用いられ、該透明電極は、さらにガラス等の透明基体によって支持されている。

20

## 【0004】

有機EL素子は、数V～数十V程度の低電圧で発光が可能であり、自己発光型であるために視野角に富み、視認性が高く、薄膜型の完全固体素子であるので省スペース、携帯性等の観点から注目されている。

30

## 【0005】

そして、この有機EL素子を用いたフルカラーの表示装置やプロジェクション装置が各種提案されている。これらの中で特開平3-152897号公報においては、青色～青緑色発光する発光層を含む有機化合物薄膜を電極で挟んだ有機EL部の上に、前記有機EL部からの青色～青緑色発光を吸収して緑色に発光する蛍光部と、赤色に発光する蛍光部の2種の色変換部と、青色の色純度を上げるための青色カラーフィルタ部とを設けた有機EL素子を用いることによりフルカラー発光を得る方式の表示装置が開示されている。この方式の表示装置は、青、緑および赤色発光をする3種の有機EL部を塗り分けて設ける方式のものに比べ、簡単に製造できる点で優れている。しかし、前記有機EL部の発光色が青色～青緑色であるため、これが前記色変換部を介した場合、十分な光強度の赤色発光を得ることが難しいという問題がある。

40

## 【0006】

また、発光層の発光には指向性がなく、四方八方に散逸してしまうため、前記発光層から前記色変換部へ光を導く際のロスが大きい。すなわち、前記有機EL部からの発光は、前記色変換部側（前方向）へ出てくるもののみを利用することになるが、古典光学に基づいた多重反射から導き出される前方向への光取り出し効率（発光効率）は  $1/2n^2$  で近似でき、発光層の屈折率  $n$  で決まってしまう。発光層の屈折率を約1.7とすると、単純に前記有機EL部からの発光効率は約20%となる。残りの光は、発光層の面積方向へ伝搬するか（横方向への霧散）、発光層を挟んで透明電極と相対する金属電極で消失する（後方向への吸収）。よって、光強度が足りず表示画面が暗くなる問題がある。

50

## 【0007】

上記発光効率が低いという問題は、上述の特開平3-152897号公報に開示される発明に限らず、有機EL素子を用いた装置においては共通の解決課題でもある。

## 【0008】

また、有機EL素子の発光層に含有される蛍光性有機化合物からの発光スペクトルの半値幅は100nm程度あるため、必ずしも色純度が高いとは言えない。

## 【0009】

こうした中で、有機EL素子の上記発光効率と色純度の問題を解決する方法の一つとして、光学的微小共振器構造を有する有機EL素子の提案が、特開平6-283271号、同7-282981号、同9-180883号、特開2000-98931公報等でなされている。これらは、透明陽極と透明基体との間に誘電体ミラーを設けるもので、光反射ミラーとしての金属陰極と前記誘電体ミラーとの間に挟まれた発光層から発光がなされると、前記ミラー間で光の干渉効果を利用して増幅が起きる現象を利用したものである。

## 【0010】

光学的微小共振器構造を有する有機EL素子では、前記ミラー間に挟まれる層の厚さを、取り出したい光の波長（発光波長）において干渉条件を満足するように調整すれば自由に設計でき、且つ、該設計した発光波長の光強度は増強されるが他の波長成分は抑制されるため、発光スペクトルの半値幅も小さくなり（狭帯域化）、結果として色純度を高めることが可能となる。また、発光の放射パターンが発光波長に強く依存する現象が現れ、発光波長の光は誘電体ミラーから前方向へ顕著に指向するようになり、横方向への損失も小さくなる。

## 【0011】

尚、光学的微小共振器構造を有する有機EL素子の発光機構については、有機EL素子における発光特性の制御（NHK放送技術研究所 時任静士氏 講演会資料）や、応用物理第69巻 第11号（2000）有機EL素子のデバイス構造と発光機構II（藤井彰彦氏および吉野勝美氏）に詳しい記述がある。

## 【0012】

しかしながら、光学的微小共振器構造を有する有機EL素子を、表示装置に適用しようとすると、その発光の高い指向性がゆえに、逆に視野角が得られないという問題が発生し、プロジェクション装置への応用しか提案がなされていない現状がある。また、角度によって光学長が変わるため発光色が変化してしまう色再現上の問題点も含んでいる。

## 【0013】

一方、有機EL素子の別の問題点として、空気中の水分に対して安定性が悪いことによる耐久性の低さが挙げられる。空気中の水分の影響を出来るだけなくす目的で、有機EL素子の透明基体としては透湿性の低い透明ガラスを用い、その上に蒸着法等の乾式製膜法で素子を形成し、さらにガラスまたは金属製のキャップで封止しているのが現状である。しかしながらこの方法では、生産性が悪く高価なものとなるのみでなく、フレキシブル性がないので壊れやすいこと、また、質量がかさむことから、PDA等の携帯機器への適用はしにくい。

## 【0014】

よって透明基体として、透明樹脂フィルムを用いることが考えられるが、例えば、ポリエステルテレフタレート（PET）、ポリエステルナフタレート（PEN）、セルローストリアセテート（TAC）等のフィルムをこれに用いる場合、これらは透湿性が高いため、そのままでは透明ガラスのように有機EL素子の透明基体としては用いることが出来ない。

## 【0015】

## 【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、上記有機EL素子の問題点に鑑み、高い発光効率を有し、視野角が広く、且つ、角度による色変化のない有機EL素子とその発光方法、前記有機EL素子を用いた表示装置とその表示方法、および、携帯適正があり、透湿性が低い、有機EL素子に適

用可能な透明基板を提供することにある。

【0016】

【課題を解決するための手段】

本発明の上記目的は、以下の構成によって達成された。

【0017】

1. 光学的微小共振器構造を有し、発光が青紫領域の色である有機エレクトロルミネッセンス部と、前記有機エレクトロルミネッセンス部からの発光を吸収することにより可視光の蛍光を発光する色変換部が、粒径が $0.05 \sim 1.0 \mu\text{m}$ の無機蛍光体であることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【0018】

2. 光学的微小共振器構造を有し、発光が青紫領域の色である有機エレクトロルミネッセンス部と、前記有機エレクトロルミネッセンス部からの発光を吸収することにより可視光の蛍光を発光する色変換部が、BaとSiを含む無機蛍光体であることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【0019】

3. 光学的微小共振器構造を有し、発光が青紫領域の色である有機エレクトロルミネッセンス部と、前記有機エレクトロルミネッセンス部からの発光を吸収することにより可視光の蛍光を発光する色変換部が、粒径が $0.05 \sim 1.0 \mu\text{m}$ のBaとSiを含む無機蛍光体であることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【0020】

4. 光学的微小共振器構造を有し、発光が青紫領域の色である有機エレクトロルミネッセンス部と、前記有機エレクトロルミネッセンス部からの発光を吸収することにより可視光の蛍光を発光する色変換部が、粒径が $0.05 \sim 1.0 \mu\text{m}$ の $\text{Ba}_{2-a}\text{Eu}_a\text{SiO}_4$ であることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【0021】

5. 光学的微小共振器構造を有し、発光が青紫領域の色である有機エレクトロルミネッセンス部と、前記有機エレクトロルミネッセンス部からの発光を吸収することにより可視光の蛍光を発光する色変換部が、BaとMgを含む無機蛍光体であることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【0022】

6. 光学的微小共振器構造を有し、発光が青紫領域の色である有機エレクトロルミネッセンス部と、前記有機エレクトロルミネッセンス部からの発光を吸収することにより可視光の蛍光を発光する色変換部が、粒径が $0.05 \sim 1.0 \mu\text{m}$ のBaとMgを含む無機蛍光体であることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【0023】

7. 光学的微小共振器構造を有し、発光が青紫領域の色である有機エレクトロルミネッセンス部と、前記有機エレクトロルミネッセンス部からの発光を吸収することにより可視光の蛍光を発光する色変換部が、粒径が $0.05 \sim 1.0 \mu\text{m}$ の $\text{Ba}_{1-a}\text{Eu}_a\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}$ であることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【0024】

8. 光学的微小共振器構造を有し、発光が青紫領域の色である有機エレクトロルミネッセンス部と、前記有機エレクトロルミネッセンス部からの発光を吸収することにより可視光の蛍光を発光する色変換部が、KとWを含む無機蛍光体であることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【0025】

9. 光学的微小共振器構造を有し、発光が青紫領域の色である有機エレクトロルミネッセンス部と、前記有機エレクトロルミネッセンス部からの発光を吸収することにより可視光の蛍光を発光する色変換部が、粒径が $0.05 \sim 1.0 \mu\text{m}$ のKとWを含む無機蛍光体であることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【0026】



10. 光学的微小共振器構造を有し、発光が青紫領域の色である有機エレクトロルミネッセンス部と、前記有機エレクトロルミネッセンス部からの発光を吸収することにより可視光の蛍光を発光する色変換部が、粒径が $0.05 \sim 1.0 \mu\text{m}$ の $\text{K}_5\text{Eu}_{2.5}(\text{WO}_4)_6$ であることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【0027】

11. 有機エレクトロルミネッセンス部が、透明基体の上側に設けられ、前記透明基体側から、ハーフミラー部、発光層を含む有機化合物薄膜、および光反射部をこの順序で有するものであることを特徴とする前記1～10のいずれか1項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【0028】

12. ハーフミラー部が、透明基体側から、誘電体ミラーおよび透明電極をこの順序で有するものであることを特徴とする前記1～11のいずれか1項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【0029】

13. 光反射部が、金属電極であることを特徴とする前記1～12のいずれか1項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【0030】

14. 色変換部が、誘電体ミラーの下側に設けられていることを特徴とする前記1～13のいずれか1項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【0031】

15. 誘電体ミラーは、酸化ケイ素を主成分とする層と酸化チタンを主成分とする層とを複数層積層したものであることを特徴とする前記1～14のいずれか1項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【0032】

16. 酸化ケイ素を主成分とする層および酸化チタンを主成分とする層の少なくとも1層が、酸窒化ケイ素または酸窒化チタンを含有することを特徴とする前記15に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【0033】

17. 透明基体が透明樹脂フィルムであることを特徴とする前記1～16のいずれか1項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【0034】

18. 前記1～17のいずれか1項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子から構成されることを特徴とする表示装置。

【0035】

19. 光学的微小共振器構造を有し、発光が青紫領域の色である有機エレクトロルミネッセンス部からの発光を、色変換部に吸収させることにより可視光の蛍光を発光させることを特徴とする発光方法。

【0036】

20. 有機エレクトロルミネッセンス部は、透明基体の上側に設けられ、前記透明基体側から、ハーフミラー部、発光層を含む有機化合物薄膜、および光反射部をこの順序で有するものであることを特徴とする前記19に記載の発光方法。

【0037】

21. ハーフミラー部が、透明基体側から、誘電体ミラーおよび透明電極をこの順序で有するものであることを特徴とする前記20に記載の発光方法。

【0038】

22. 光反射部が、金属電極であることを特徴とする前記20または21に記載の発光方法。

【0039】

23. 色変換部が、誘電体ミラーの下側に設けられていることを特徴とする前記20～22のいずれか1項に記載の発光方法。

10

20

30

40

50

## 【0040】

24. 誘電体ミラーが、酸化ケイ素を主成分とする層と酸化チタンを主成分とする層とを複数層積層したものであることを特徴とする前記20～23のいずれか1項に記載の発光方法。

## 【0041】

25. 酸化ケイ素を主成分とする層および酸化チタンを主成分とする層の少なくとも1層が、酸化ケイ素または酸化チタンを含有することを特徴とする前記24に記載の発光方法。

## 【0042】

26. 透明基体が、透明樹脂フィルムであることを特徴とする前記20～25のいずれか1項に記載の発光方法。 10

## 【0043】

27. 前記19～26のいずれか1項に記載の発光方法による発光を用いて表示を行うことを特徴とする表示方法。

## 【0044】

以下、本発明について詳細に説明する。本発明の有機EL素子は、光学的微小共振器構造を有する有機EL部からの発光が、上述した機構により光強度が強いという利点がある一方、視野角が狭くなり、且つ、角度によって発光色が変わってしまう問題を、色変換部と組み合わせ、該色変換部に前記有機EL部からの発光を吸収させることにより可視光の蛍光として発光させることで全て解決したものである。 20

## 【0045】

すなわち、有機EL部からの光強度の強い発光は、色変換部が発光するための励起エネルギーとしてのみ用いられる。そして、色変換部に含有される蛍光化合物からの発光は、指向性がないため視野角が広く、且つ、発光波長は蛍光化合物に特有であるため色変化も起きない。

## 【0046】

同時に本発明の有機EL素子は、上記特開平3-152897号公報に開示される有機EL部（光学的微小共振器構造を有しない）と色変換部を有する有機EL素子における発光の光強度が低い問題も同時に解決していることになる。

## 【0047】

結果として、直接視認する表示装置への適用に優れた有機エレクトロルミネッセンス素子とそれを用いた表示装置、発光方法および表示方法を提供できる。 30

## 【0048】

また、本発明の有機EL素子の発光層の発光が、青紫領域の色であることにより、上記特開平3-152897号公報に開示される青～青緑領域の色の発光をするものに比べて、色変換部からの赤領域の色の発光の光強度を確保することが可能となる。

## 【0049】

また、上記特開平3-152897号公報に開示される青～青緑領域の色の発光をする有機化合物薄膜を用い、これに光学的微小共振器構造を付与し、この有機EL部をBGRフルカラーの表示装置に適用した場合、B（青領域の色）の発光については色変換部を用いず直接発光を取り出し、G（緑領域の色）およびR（赤領域の色）の発光については色変換部を介して蛍光体の発光を取り出すことになる。つまり、Bの発光だけは光学的微小共振器構造により増幅された指向性の高い光をそのまま用い、一方、GおよびRの発光は光学的微小共振器構造により増幅された後に色変換部を介することによって指向性のない視野角の広い光を用いることになる。よって、前記赤領域の色の発光強度が弱いことと合わせ、上記特開平3-152897号公報に開示される青～青緑領域の色の発光をする有機化合物薄膜をフルカラーの表示装置に適用すると、視認性も発光強度もバランスも悪いものになってしまう。しかし、本発明の青紫領域の色に発光する有機EL部を用いることによって、BGRのバランスの良い、優れた表示装置を提供することが可能となる。 40

## 【0050】

また、本発明の誘電体ミラー構造を有する透明基板は、有機EL素子用以外では、例えば、半透過型の反射層を有する電気工学装置などに応用でき、バックライトから照射される光の利用効率を向上できる。

【0051】

この本発明の透明基板を、上述の本発明の有機EL素子の透明基体および誘電体ミラーとして用いることにより、有機EL部に光学的微小共振器構造を与えることができる。さらに、前記誘電体ミラー構造が、透明基体に防湿性を与え、有機EL素子全体のガスバリア性を高める相乗効果を有することもわかった。

【0052】

また、本発明の透明基板において、透明樹脂フィルム上に誘電体ミラー層を有する構成とした場合には、この透明基板は、フレキシブル性を有し、壊れにくく、軽く、PDA等の携帯装置への適用に優れたものとできる。

【0053】

以下、本発明の各構成要素について説明する。

本発明の有機EL素子は、光学的微小共振器構造を有する有機EL部と、前記有機EL部からの発光を吸収することにより可視光の蛍光を発光する色変換部とを有する。

【0054】

有機EL部と色変換部との相対位置は、有機EL部からの発光を吸収できる位置に色変換部が配置されていれば特に限定はないが、有機EL部からの発光の指向方向に色変換部を積層することが好ましい。

【0055】

有機EL部が光学的微小共振器構造を有するとは、有機EL部内の発光が、有機EL部内で反射を起こし（構成層の屈折率の違い等により）、干渉現象を起こすことを言う。反射を起こさせ、増幅した発光を取り出すためには、発光層を、ハーフミラー部と、光反射部とで挟む構造とすることが好ましい。

【0056】

一つは、Au、Ag、Cu、Pt、Ni、Pd、Se、Te、Rh、Ir、Ge、Os、Ru、Cr、W、ITO、SnO<sub>2</sub>、ZnO等の薄膜状電極とするもので、光反射率が30%以上となる膜厚で構成されたもの、又は、前記薄膜状電極を2層以上積層し、反射率50%以上かつ透過率30%以上を両立する膜である。

【0057】

もう一つは、誘電体ミラーおよび透明電極を積層したものであり、透明基体側からこの順序で有する。誘電体ミラーとしては、屈折率が0.1以上異なる膜を複数層積層したものである。誘電体ミラーは、別名、多層膜ミラーとも呼ぶ。

【0058】

ハーフミラー部の構成として好ましいのは、後者の誘電体ミラーおよび透明電極の組み合わせのものである。

【0059】

光反射部の構成としては、金属電極が考えられ、光反射率は80%以上あることが好ましい。

【0060】

上記本発明の有機EL素子において、有機EL部を光学的微小共振器構造をとするのに、発光層を含む有機化合物薄膜をハーフミラー部と光反射部とで挟む構造とした場合、この構造体の内部で発光波長の光の定在波が存在できる条件を満たすように有機化合物薄膜の光学膜厚とハーフミラー部の光学膜厚を調整する必要がある。該調整方法は公知の方法が適用できる。

【0061】

例えば、特開平6-283271号や、同7-282981号、同9-180883号および時任らのJ. Appl. Phys., Vol. 86, No. 5, 1 September 1999 p. 2407-2411、中山らのAppl. Phys. Lett. 6

3 (5), 2 August 1993 p. 594-595, 高田らの Appl. Phys. Lett. 63 (15), 11 October 1993 p. 2032-2034 などにその調整方法が記載されており、本発明はそれらの何れの方法を用いてもよい。

#### 【0062】

その一例としては下記のような光学長の関係式(数1)が挙げられ、光学長Lは目的の発光波長の1.5倍もしくは2倍になった時に効果的に発光強度の増強と発光スペクトルのシャープ化が観測される。

#### 【0063】

光学的微小共振器の光学長Lが、多層膜ミラー(誘電体ミラー)内部への光の浸み込み分を考慮した式は以下の通りである。 10

#### 【0064】

$$(数1) \quad L = (\lambda/2) \times (n_{eff}/\Delta n) + \sum n_i d_i \cos \theta$$

ここで、 $n_{eff}$  は多層膜ミラーの有効屈折率、 $\Delta n$  は多層膜ミラーの2つの層の屈折率の差、 $n_i$  と  $d_i$  は有機化合物薄膜と透明電極である透明導電層の屈折率と層厚、 $\theta$  は有機化合物薄膜同士または有機化合物薄膜と透明導電層との各界面に入射する光と界面に立てた法線とのなす角度、で与えられ、理想的には、その光学長Lが目的の発光波長の1.5倍もしくは2.0倍である時に効率の良い光学的微小共振器構造となるが、実用上はその理想光学長の $\pm 10\%$ 以内であれば本発明の目的は達せられる。

#### 【0065】

上記構成において、式(数1)の第1項の $\lambda/2 (n_{eff}/\Delta n)$ は、共振している光が多層膜ミラーへ浸み込む深さを表している。第1項からわかるように、 $n_{eff}$  と  $\Delta n$  とは、多層膜ミラーを構成する材料によってきまる定数であるので、光の波長 $\lambda$ が決まれば浸み込む深さも決まることになる。また、第2項における各層の屈折率 $n_i$ も材料によってきまる定数であり、また多層膜ミラーの各層の厚さは $\lambda/4$ に設定されている。従って、光学長Lは、透明導電層及び有機化合物薄膜の厚さ $d_i$ を変更することにより制御することができる。 20

#### 【0066】

光学的微小共振器に共振する光の波長は、上述の光学長Lによって決定される。すなわち、光学長Lが $1/2$ 波長の整数倍に相当する光が光学的微小共振器に共振できる。従って、透明導電層と有機化合物薄膜の合計の厚みを薄くし、光学長Lを小さくして行くと、光学的微小共振器に共振して素子から放出される光の波長も短波長側に変化して行く。この場合、 $1/2$ 波長の1.5倍が光学長Lと等しい光が共振する光として最も長波長である。従って、素子から放出される光はこれより短波長となる。素子から放出される光が短波長になると、素子前方への指向性が高い光を得ることができる。また、光学長Lを小さくすると素子の発光モードを単一モードにすることができる。 30

#### 【0067】

光学的微小共振器構造を有する有機EL部は、透明基体の上側に設けられ、前記透明基体側から、誘電体ミラー、透明電極、発光層を含む有機化合物薄膜、および金属電極をこの順序で設けたものが好ましい。 40

#### 【0068】

本発明の有機EL素子の好ましい層構成としては、

- a. 透明基体/色変換部/誘電体ミラー/透明電極/有機化合物薄膜/金属電極
  - b. 色変換部/透明基体/誘電体ミラー/透明電極/有機化合物薄膜/金属電極
- などがある。

#### 【0069】

上記有機化合物薄膜の構成は、単層でも多層積層でもよく、例えば、多層構成の場合には、有機物以外の層(例えば、フッ化リチウムやフッ化マグネシウム等の無機金属塩の層、またはそれらを含有する層など)が任意の位置に配置されていてもよい。

#### 【0070】

電極（陽極／陰極）と有機化合物薄膜との構成は、基本的には一対の電極の間に、少なくとも1層の発光層を挟持し、必要に応じ、正孔輸送層や電子輸送層を介在させた構造を有する。尚、本発明においては、電極の一方は発光層からの発光を透過する透明電極、他方は光反射能を有する金属電極（金属を含有する電極）とすることが好ましい。

【0071】

具体的には、

- 1：陽極／発光層／陰極
- 2：陽極／正孔輸送層／発光層／陰極
- 3：陽極／発光層／電子輸送層／陰極
- 4：陽極／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／陰極

10

などの構造がある。

【0072】

陽極としては、仕事関数の大きい（4 e V以上）金属、合金、電気伝導性化合物及びこれらの混合物を電極物質とするものが好ましく用いられる。このような電極物質の具体例としてはAu等の金属、CuI、インジウムチンオキシド（ITO）、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{ZnO}$ 等の導電性透明材料が挙げられる。これらから構成される電極は透明電極である。該陽極は、これらの電極物質を蒸着やスパッタリングなどの方法により、薄膜を形成させ、フォトリソグラフィ法で所望の形状のパターンを形成してもよく、あるいはパターン精度を余り必要としない場合（100  $\mu\text{m}$ 以上程度）は、上記電極物質の蒸着やスパッタリング時に所望の形状のマスクを介してパターンを形成してもよい。この陽極より発光を取り出す場合には、透過率を10%より大きくすることが望ましく、又、陽極としてのシート抵抗は数百 $\Omega/\square$ 以下が好ましい。更に、膜厚は、用いる材料にもよるが、通常10 nm～1  $\mu\text{m}$ 、好ましくは10～200 nmの範囲である。

20

【0073】

一方、陰極としては、仕事関数の小さい（4 e V以下）金属（電子注入性金属と称する）、合金、電気伝導性化合物及びこれらの混合物を電極物質とするものが用いられる。これらから構成される電極は金属電極である。

【0074】

電極物質の具体例としては、ナトリウム、ナトリウム－カリウム合金、マグネシウム、リチウム、マグネシウム／銅混合物、マグネシウム／銀混合物、マグネシウム／アルミニウム混合物、マグネシウム／インジウム混合物、アルミニウム／酸化アルミニウム（ $\text{Al}_2\text{O}_3$ ）混合物、インジウム、リチウム／アルミニウム混合物、希土類金属などが挙げられる。これらの中で、電子注入性及び酸化などに対する耐久性の点から、電子注入性金属と、これより仕事関数の値が大きく安定な金属である第2金属との混合物、例えばマグネシウム／銀混合物、マグネシウム／アルミニウム混合物、マグネシウム／インジウム混合物、アルミニウム／酸化アルミニウム（ $\text{Al}_2\text{O}_3$ ）混合物、リチウム／アルミニウム混合物などが好適である。

30

【0075】

該陰極は、これらの電極物質を、蒸着やスパッタリングなどの方法により薄膜を形成させることにより作製することができる。又、陰極としてのシート抵抗は数百 $\Omega/\square$ 以下が好ましく、膜厚は通常10 nm～1  $\mu\text{m}$ 、好ましくは50～200 nmの範囲で選ばれる。

40

【0076】

尚、発光を透過させるため、有機EL素子の陽極又は陰極の何れか一方が透明（含半透明）であれば、発光効率が向上し好都合である。

【0077】

上記発光層は、電極または電子輸送層、正孔輸送層から注入されてくる電子および正孔が再結合して発光する層であり、発光する部分は発光層の層内であっても発光層と隣接層との界面であっても良い。

【0078】

発光層に使用される材料（以下、発光材料という）は、蛍光または燐光を発する有機化合

50

物または錯体であることが好ましく、有機EL素子の発光層に使用される公知のものの中から適宜選択して用いることができる。このような発光材料は、主に有機化合物であり、所望の色調により、例えば、Macromol. Synth., 125巻, 17~25頁に記載の化合物等を用いることができる。

【0079】

発光材料は、発光性能の他に、前記正孔輸送機能や電子輸送機能を併せ持っていても良く、前記正孔輸送材料や電子輸送材料の殆どが、発光材料としても使用できる。

【0080】

発光材料は、p-ポリフェニレンビニレンやポリフルオレンのような高分子材料でも良く、さらに前記発光材料を高分子鎖に導入した、または前記発光材料を高分子の主鎖とした高分子材料を使用しても良い。 10

【0081】

また、発光層にはドーパント（ゲスト物質）を併用してもよく、EL素子のドーパントとして使用される公知のものの中から任意のものを選択して用いることができる。ドーパントの具体例としては、例えば、キナクリドン、DCM、クマリン誘導体、ローダミン、ルブレン、デカシクレン、ピラゾリン誘導体、スクアリリウム誘導体、ユーロピウム錯体等がその代表例として挙げられる。

【0082】

この発光層は、上記化合物を、例えば真空蒸着法、スピンコート法、キャスト法、LB法などの公知の薄膜化法により製膜して形成することができる。発光層としての膜厚は、特に制限はないが、通常は5nm~5μmの範囲で選ばれる。この発光層は、これらの発光材料一種又は二種以上からなる一層構造であってもよいし、あるいは、同一組成又は異種組成の複数層からなる積層構造であってもよい。 20

【0083】

また、この発光層は、特開昭57-51781号公報に記載されているように、樹脂などの結着材と共に上記発光材料を溶剤に溶かして溶液としたのち、これをスピンコート法などにより薄膜化して形成することができる。このようにして形成された発光層の膜厚については、特に制限はなく、状況に応じて適宜選択することができるが、通常は5nm~5μmの範囲である。

【0084】

本発明においては、発光層からの発光は、青紫領域の色である。 30  
本発明の有機EL素子において、その発光層からの発光である青紫領域の色は、分光放射輝度計CS-1000（ミノルタ製）等の測定器で測定し、その結果、座標が、CIE色度座標（「新編色色彩科学ハンドブック」108頁の図4.16（日本色彩学会編、東京大学出版会、1985））に当てはめるとき、Purpleish Blue（紫青）、または、Bluish Purple（青紫）の領域にある場合をいう。

【0085】

前記青紫領域の発光を示す化合物の一般的な特徴としては、溶液中における蛍光極大波長が350nm以上420nm以下に入るものが好ましく、蛍光量子収率が0.1以上のものが好ましい。 40

【0086】

そのような発光材料の具体例としては、特開2000-203091（対応EP公開済：EP1067165A）、特開2001-160488、同2001-81453、同2001-93670、同2002-56975等に記載されている。

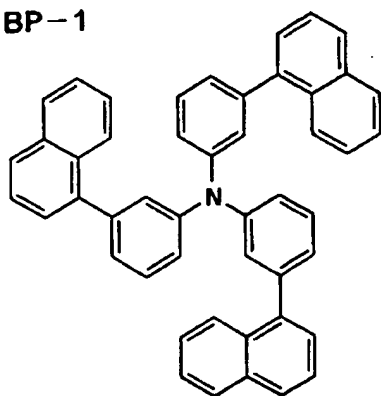
【0087】

具体例の一部を下記に示すが、これに限定されるものではない。

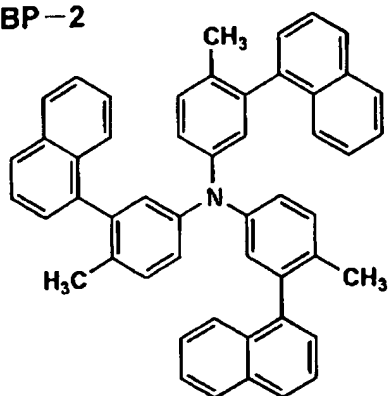
【0088】

【化1】

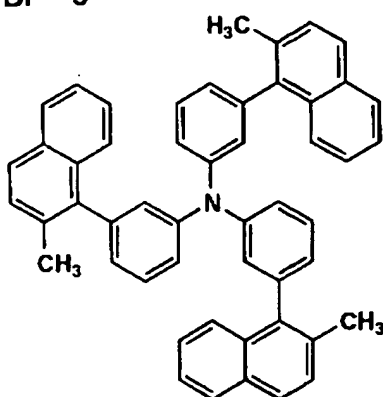
BP-1



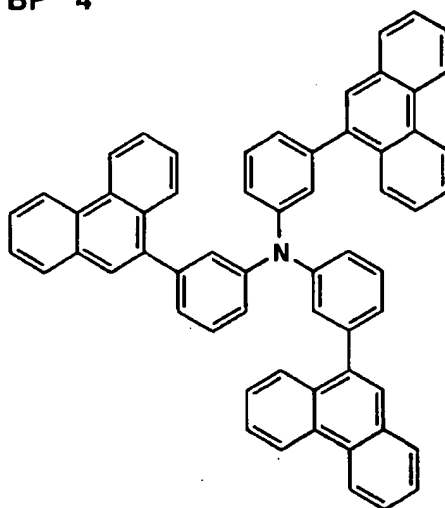
BP-2



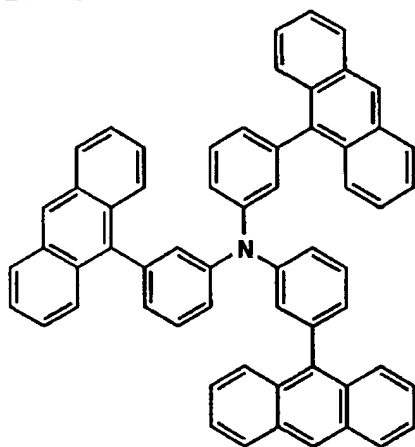
BP-3



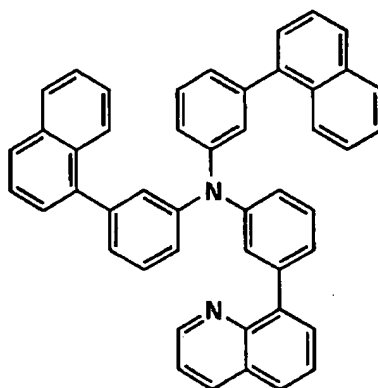
BP-4



BP-5



BP-6



【 0 0 8 9 】

【 化 2 】

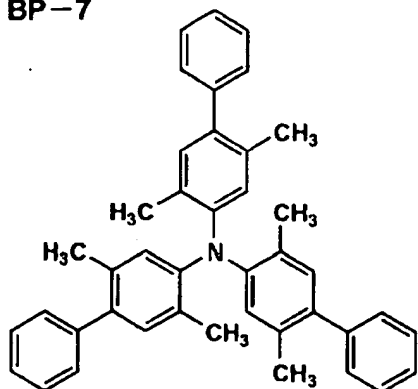
10

20

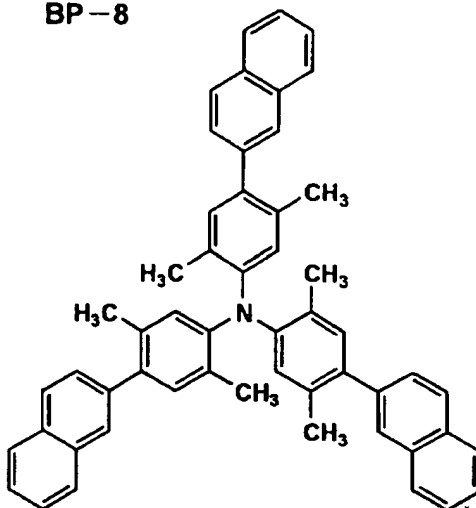
30

40

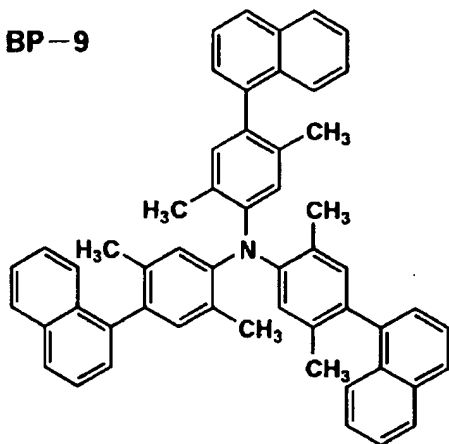
BP-7



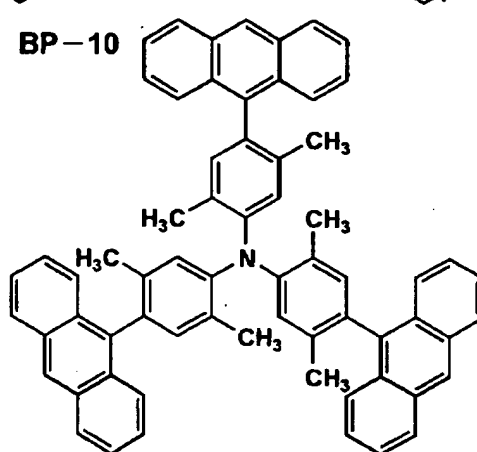
BP-8



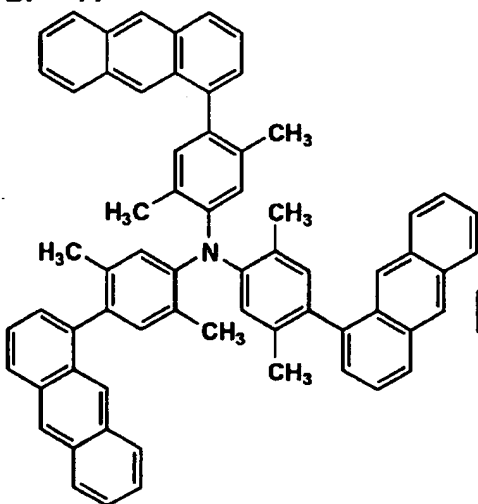
BP-9



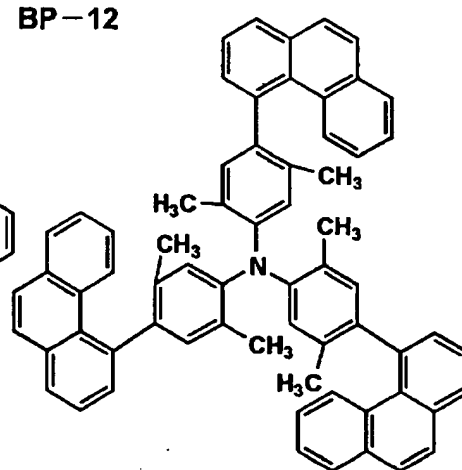
BP-10



BP-11



BP-12



[0090]  
[化3]

10

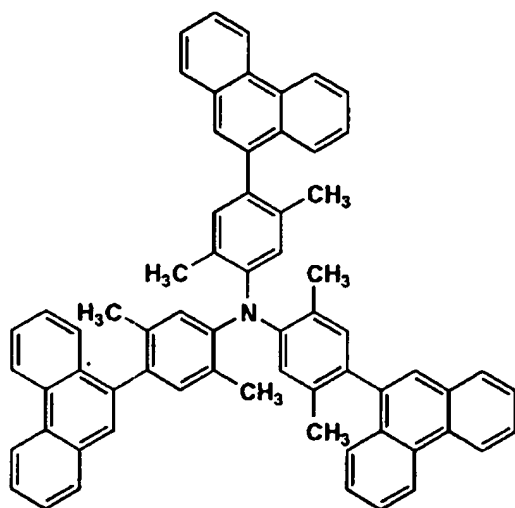
20

30

40

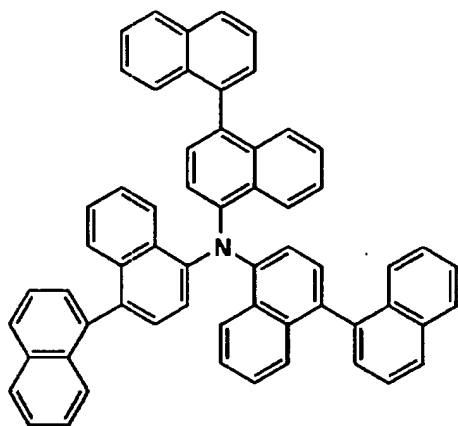


BP-13



10

BP-14



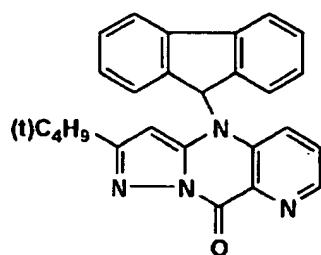
20

30

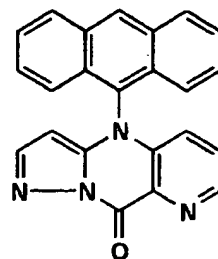
【 0 0 9 1 】

【 化 4 】

BP-15

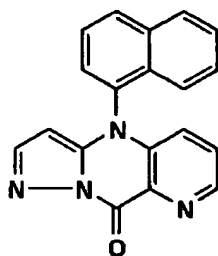


BP-16

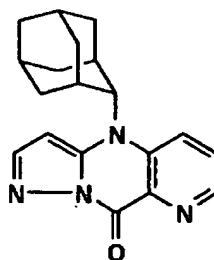


10

BP-17



BP-18

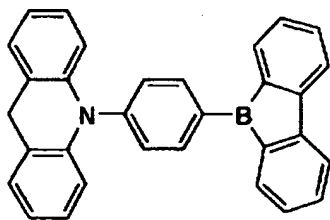


20

【 0 0 9 2 】

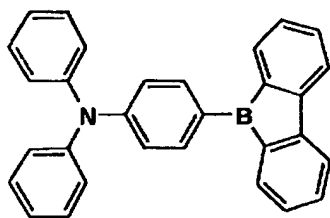
【 化 5 】

BP-19



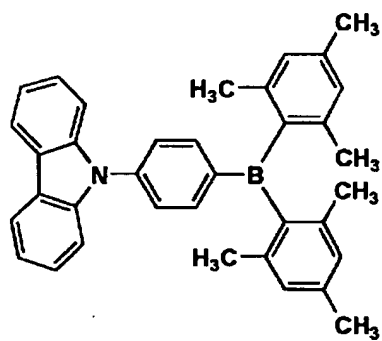
10

BP-20



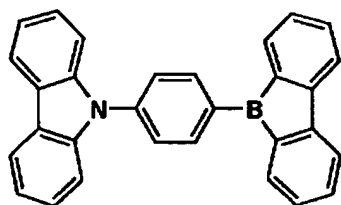
20

BP-21



30

BP-22

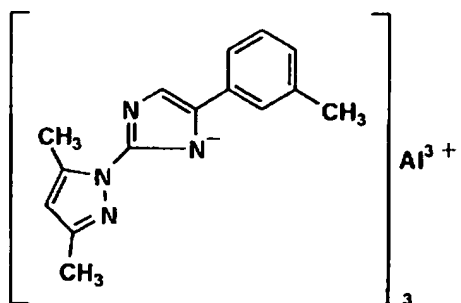


40

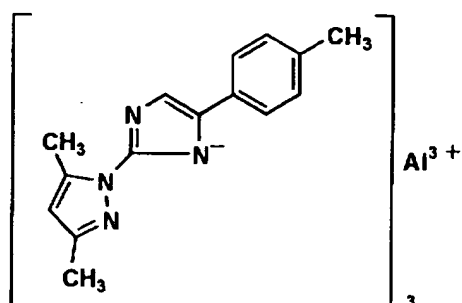
【 0 0 9 3 】

【 化 6 】

BP-23

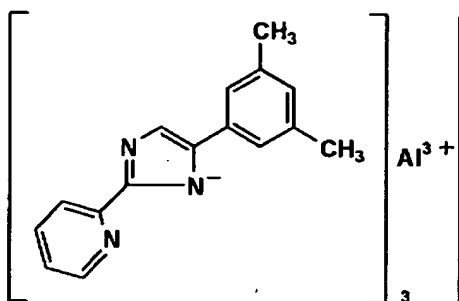


BP-24

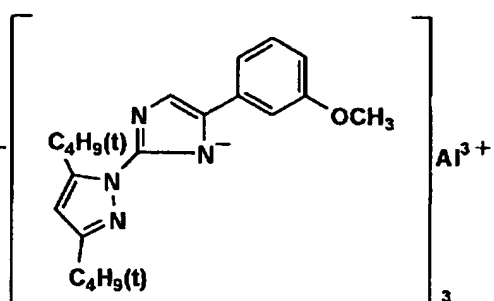


10

BP-25

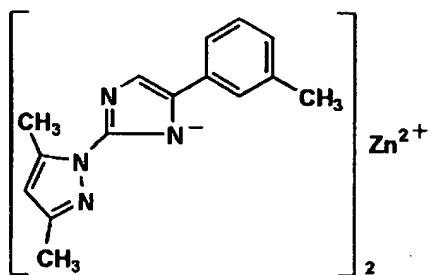


BP-26

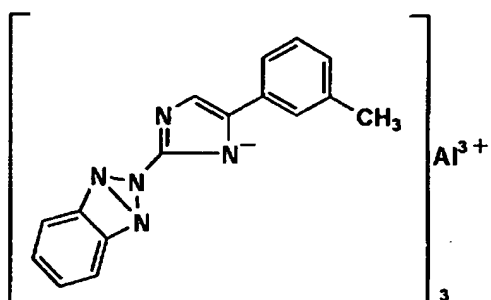


20

BP-27



BP-28



30

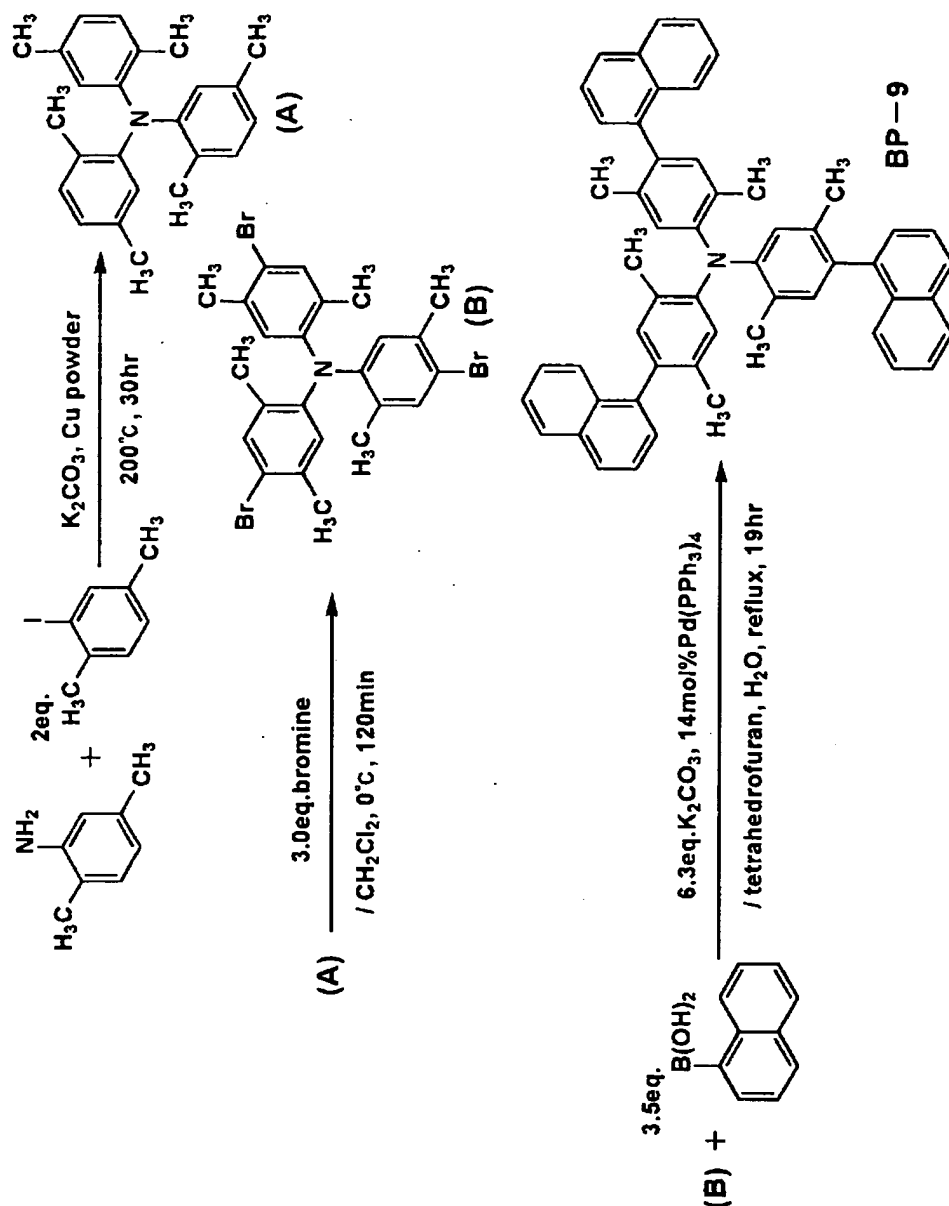
40

【0094】

尚、上記発光材料BP-9の合成例を以下に示す。

【0095】

【化7】



10

20

30

## 【0096】

2, 5-ジメチルアニリン 2. 37 g と、2, 5-ジメチルヨードベンゼン 10 g と、銅粉 1. 25 g と炭酸カリウム 2. 98 g を攪拌しながら  $200^\circ C$  で 30 時間加熱した。反応溶液にテトラヒドロフランと酢酸エチルと水を加えた後セライトを用いて濾過し、水層を除去し、残りの有機層を飽和食塩水で洗った後硫酸マグネシウムで乾燥し、濃縮、カラム精製後、酢酸エチルで再結晶することで 5 g のトリフェニルアミン (A) を得た。次に塩化メチレン 25 ml に (A) 2. 0 g を加え、これに  $0^\circ C$  で 2. 9 g の臭素を滴下し、1 時間攪拌後濃縮、精製することで 2. 7 g のトリス (4-プロモ-2, 5-ジメチルフェニル) アミン (B) を得た。(B) 1. 00 g をテトラヒドロフラン 50 ml-水 5 ml 2 層系の溶媒中、炭酸カリウム、パラジウム触媒の存在下、1. 00 g ナフチルボロン酸と反応させることで 690 mg の本発明の例示化合物 (3) を得た。NMR 及びマススペクトルにより目的物であることを確認した。

40

## 【0097】

BP-9 のデータ:  $^1H$ -NMR ( $400 MHz$ ,  $CDCl_3$ )  $\delta$  / ppm 1. 96 (s

50

, 9 H), 2.05 (s, 9 H), 6.90 (s, 3 H), 7.09 (s, 3 H), 7.40 (t, J = 6.8 Hz, 3 H), 7.41 (t, J = 6.8 Hz, 3 H), 7.47 (t, J = 6.8 Hz, 3 H), 7.52 (t, J = 8.1 Hz, 3 H), 7.54 (m, 3 H), 7.84 (d, J = 8.1 Hz, 3 H), 7.89 (d, J = 8.1 Hz, 3 H)

MS (FAB) m/z 707 (M<sup>+</sup>)

また、必要に応じて設けられる正孔輸送層は、陽極より注入された正孔を発光層に伝達する機能を有し、この正孔輸送層を陽極と発光層の間に介在させることにより、より低い電界で多くの正孔が発光層に注入され、その上、発光層に陰極又は電子輸送層より注入された電子は、発光層と正孔輸送層の界面に存在する電子の障壁により発光層内の界面に累積され、発光効率が向上するなど、発光性能の優れた素子となる。

#### 【0098】

この正孔輸送層の材料（以下、正孔輸送材料という）については、上記の好ましい性質を有するものであれば特に制限はなく、従来、光導伝材料において、正孔の電荷輸送材料として慣用されているものや、EL素子の正孔輸送層に使用される公知のものの中から任意のものを選択して用いることができる。

#### 【0099】

上記正孔輸送材料は、正孔の注入、電子の障壁性の何れかを有するものであり、有機物、無機物の何れであってもよい。この正孔輸送材料としては、例えば、トリアゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、ポリアリールアルカン誘導体、ピラゾリン誘導体及びピラズロン誘導体、フェニレンジアミン誘導体、アリアルアミン誘導体、アミノ置換カルコン誘導体、オキサゾール誘導体、スチリルアントラセン誘導体、フルオレノン誘導体、ヒドラゾン誘導体、スチルベン誘導体、シラザン誘導体、アニリン系共重合体、又、導電性高分子オリゴマー、特にチオフェンオリゴマー等が挙げられる。

#### 【0100】

正孔輸送材料としては、上記のものを使用することができるが、例えば、ポルフィリン化合物、芳香族第3級アミン化合物及びスチリルアミン化合物、特に芳香族第3級アミン化合物を用いることが好ましい。上記芳香族第3級アミン化合物及びスチリルアミン化合物の代表例としては、N, N, N', N' -テトラフェニル-4, 4' -ジアミノフェニル; N, N' -ジフェニル-N, N' -ビス(3-メチルフェニル)-[1, 1' -ビフェニル]-4, 4' -ジアミン(TPD); 2, 2-ビス(4-ジ-*p*-トリルアミノフェニル)プロパン; 1, 1-ビス(4-ジ-*p*-トリルアミノフェニル)シクロヘキサン; N, N, N', N' -テトラ-*p*-トリル-4, 4' -ジアミノビフェニル; 1, 1-ビス(4-ジ-*p*-トリルアミノフェニル)-4-フェニルシクロヘキサン; ビス(4-ジメチルアミノ-2-メチルフェニル)フェニルメタン; ビス(4-ジ-*p*-トリルアミノフェニル)フェニルメタン; N, N' -ジフェニル-N, N' -ジ(4-メトキシフェニル)-4, 4' -ジアミノビフェニル; N, N, N', N' -テトラフェニル-4, 4' -ジアミノジフェニルエーテル; 4, 4' -ビス(ジフェニルアミノ)クオードリフェニル; N, N, N-トリ(*p*-トリル)アミン; 4-(ジ-*p*-トリルアミノ)-4'-[4-(ジ-*p*-トリルアミノ)スチリル]スチルベン; 4-N, N-ジフェニルアミノ-(2-ジフェニルビニル)ベンゼン; 3-メトキシ-4'-N, N-ジフェニルアミノスチルベンゼン; N-フェニルカルバゾール、更には、米国特許5,061,569号に記載されている2個の縮合芳香族環を分子内に有するもの、例えば、4, 4' -ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ]ビフェニル(NPD)、特開平4-308688号に記載されるトリフェニルアミンユニットが三つスターバースト型に連結された4, 4', 4'' -トリス[N-(3-メチルフェニル)-N-フェニルアミノ]トリフェニルアミン(MTDATA)等が挙げられる。

#### 【0101】

さらに、これらの材料を高分子鎖に導入した、またはこれらの材料を高分子の主鎖とした高分子材料を用いることもできる。

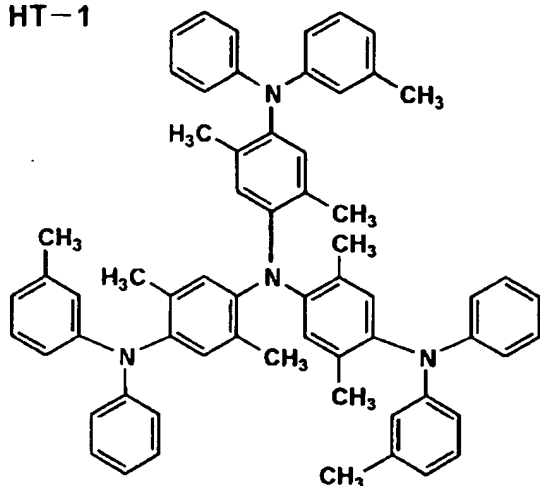
## 【0102】

又、p型-Si、p型-SiC等の無機化合物も正孔輸送材料として使用することができる。以上の正孔輸送材料のほかに、特に本発明の好ましい形態である青紫領域の発光を得るためには、溶液中での蛍光極大波長が420nm以下の化合物、または、非蛍光性化合物（蛍光量子収率が0.01未満の化合物）であることが好ましく、その代表例としては以下が挙げられる。

## 【0103】

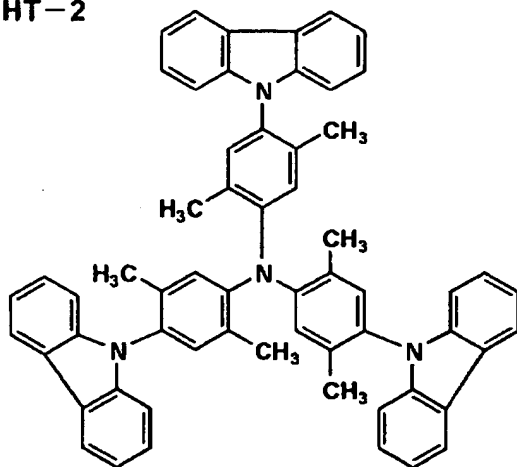
## 【化8】

HT-1



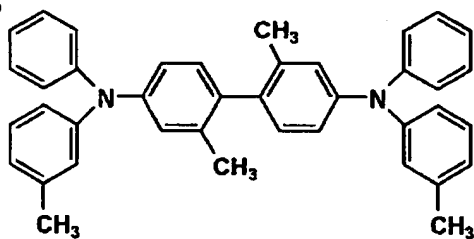
10

HT-2



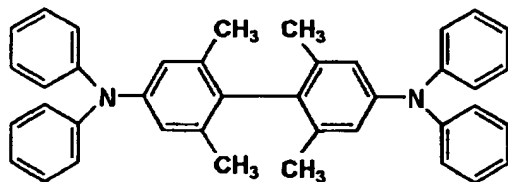
20

HT-3



30

HT-4



40

## 【0104】

この正孔輸送層は、上記正孔輸送材料を、真空蒸着法、スピコート法、キャスト法、LB法など、公知の方法により薄膜化することで形成することができる。正孔輸送層の膜厚については、特に制限はないが、通常は5nm～5μm程度である。

## 【0105】

この正孔輸送層は、上記材料の1種又は2種以上からなる1層構造であってもよく、同一 50



組成又は異種組成の複数層からなる積層構造であってもよい。

【0106】

更に、必要に応じて用いられる電子輸送層は、陰極より注入された電子を発光層に伝達する機能を有していればよく、その材料としては、従来公知の化合物の中から任意のものを選択して用いることができる。

【0107】

この電子輸送層に用いられる材料（以下、電子輸送材料と称する）の例としては、例えば、ニトロ置換フルオレン誘導体、ジフェニルキノン誘導体、チオピランジオキシド誘導体、ナフタレンペリレン等の複素環テトラカルボン酸無水物、カルボジイミド、フルオレニリデンメタン誘導体、アントラキノジメタン及びアントロン誘導体、オキサジアゾール誘導体などが挙げられる。又、特開昭59-194393号に記載される一連の電子伝達性化合物は、該公報では発光層を形成する材料として開示されているが、本発明者らが検討の結果、電子輸送材料として用い得ることが判った。更に、上記オキサジアゾール誘導体において、オキサジアゾール環の酸素原子を硫黄原子に置換したチアジアゾール誘導体、電子吸引力基として知られているキノキサリン環を有するキノキサリン誘導体なども、電子輸送材料として用いることができる。

【0108】

さらにこれらの材料を高分子鎖に導入した、またはこれらの材料を高分子の主鎖とした高分子材料を用いることもできる。

【0109】

又、8-キノリノール誘導体の金属錯体、例えば、トリス（8-キノリノール）アルミニウム（Alq）、トリス（5,7-ジクロロ-8-キノリノール）アルミニウム、トリス（5,7-ジプロモ-8-キノリノール）アルミニウム、トリス（2-メチル-8-キノリノール）アルミニウム、トリス（5-メチル-8-キノリノール）アルミニウム、ビス（8-キノリノール）亜鉛（Znq）等、及びこれらの金属錯体の中心金属がIn、Mg、Cu、Ca、Sn、Ga又はPbに置き替わった金属錯体も電子輸送材料として用いることができる。その他、メタルフリーもしくはメタルフタロシアニン、又はそれらの末端がアルキル基やスルホ基などで置換されているものも、電子輸送材料として好ましく用いることができる。又、発光層の材料として例示したジスチリルピラジン誘導体も、電子輸送材料として用いることができるし、正孔輸送層と同様に、n型-Si、n型-SiC等の無機半導体も電子輸送材料として用いることができる。

【0110】

電子輸送材料も正孔輸送層と同様に、特に青紫領域の発光を得る場合には、短波長の蛍光発光を持つ化合物が好ましく、目安としては溶液中での蛍光極大波長が420nm以下の化合物が好ましい。また、非蛍光性化合物（蛍光量子収率が0.01未満）であってもよい。

【0111】

この電子輸送層は、上記化合物を、例えば、真空蒸着法、スピンコート法、キャスト法、LB法などの公知の薄膜化法により製膜して形成することができる。電子輸送層としての膜厚は特に制限はないが、通常は5nm～5μmの範囲で選ばれる。この電子輸送層は、これらの電子輸送材料1種又は2種以上からなる1層構造でもよいし、同一組成又は異種組成の複数層から成る積層構造でもよい。

【0112】

陽極と発光層または正孔輸送層の間及び陰極と発光層または電子輸送層との間には、バッファ層（電極界面層ともいう）を存在させてもよい。

【0113】

バッファ層とは、駆動電圧低下や発光効率向上のために、電極と有機層間に設けられる層のことで、「有機EL素子とその工業化最前線（1998年1月30日 エヌ・ティー・エス社発行）」の第2編第2章「電極材料」（第123頁～第166頁）に詳細に記載されており、具体的には、陽極バッファ層と陰極バッファ層とがある。

## 【0114】

陽極バッファ層は、特開平9-45479号、同9-260062号、同8-288069号等に詳細が記載されており、具体例として、銅フタロシアニンに代表されるフタロシアニンバッファ層、酸化バナジウムに代表される酸化物バッファ層、アモルファスカーボンバッファ層、ポリアニリン（エメラルディン）やポリチオフェン等の導電性高分子を用いた高分子バッファ層等が挙げられる。

## 【0115】

陰極バッファ層は、特開平6-325871号、同9-17574号、同10-74586号等に詳細が記載されており、具体的にはストロンチウムやアルミニウム等に代表される金属バッファ層、フッ化リチウムに代表されるアルカリ金属化合物バッファ層、フッ化マグネシウムに代表されるアルカリ土類金属化合物バッファ層、酸化アルミニウムに代表される酸化物バッファ層等が挙げられる。

10

## 【0116】

上記バッファ層は、ごく薄い膜であることが望ましく、素材にもよるが、その膜厚は0.1~100nmの範囲が好ましい。

## 【0117】

さらに、上記基本構成層の他に、必要に応じてその他の機能を有する層を積層してもよく、例えば特開平11-204258号、同11-204359号、および「有機EL素子とその工業化最前線（1998年11月30日 エヌ・ティー・エス社発行）」の第237頁等に記載されている正孔阻止（ホールブロック）層などのような機能層を有していても良い。

20

## 【0118】

誘電体ミラーは、屈折率の異なる層を積層したものであって、酸化ケイ素層（ $\text{SiO}_2$ ）を主成分とする層と酸化チタン層（ $\text{TiO}_2$ ）を主成分とする層とを複数層積層したものを好ましく用いることが出来る。例えば、 $\text{TiO}_2$ （屈折率 $n=2.40$ ）と $\text{SiO}_2$ （屈折率 $n=1.46$ ）の3回交互積層のスタックミラーを用いることができ、この場合、波長550nm付近で60%程度の反射率が得られる。反射波長域（ストップバンド幅）は、 $\lambda/4$ の条件を満たす膜厚にすることで自由に設計できる。

## 【0119】

また、上記酸化物（ $\text{SiO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ ）には必要に応じて、特にガスバリア性をさらに向上させたい場合には、成膜時に窒素を加え、部分的に窒化物にしてもよく、その場合には、 $\text{SiO}_x\text{N}_y$ 、 $\text{TiO}_x\text{N}_y$ という組成で表される酸窒化物となる。窒素の比率を上昇させるとガスバリア性が增強されるが、逆に透過率が低下するため、 $x$ および $y$ は、 $0.4 \leq x/(x+y) \leq 0.8$ であることが好ましい。

30

## 【0120】

透明基体としては、ガラス、石英、透明樹脂フィルムを挙げることができる。本発明において透明基体は、透明樹脂フィルムを好ましく用いることができ、例えば、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリエチレンナフタレート（PEN）、ポリエーテルスルホン（PES）、ポリエーテルイミド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリフェニレンスルフィド、ポリアリレート、ポリイミド、ポリカーボネート（PC）、セルローストリアセテート（TAC）、セルロースアセテートプロピオネート（CAP）等からなるフィルム等が挙げられる。

40

## 【0121】

本発明の誘電体ミラー構造を有する透明基板は、屈折率の異なる層を積層した構造であれば特に限定はないが、上記のような透明基体の上側に、上記誘電体ミラー層を有するものが好ましい。

## 【0122】

本発明の誘電体ミラー構造を有する透明基板は、もちろん本発明の有機EL素子に用いることが可能であるが、それ以外の用途としては、半透過型の液晶表示装置、空間光変調器等、電気光学装置応用が考えられる。

50

## 【0123】

本発明の誘電体ミラー構造を有する透明基板を、本発明の有機EL素子に適用する場合には、場合によって、透明基体と誘電体ミラー層の間に後述の色変換部を設けてもよいし、誘電体ミラー層の上にさらに保護層を設けてもよい。

## 【0124】

尚、本発明の誘電体ミラー構造を有する透明基板において、透明基体の上側に誘電体ミラー層を設ける方法としては、蒸着法、スパッタリング法等が適用できる。

## 【0125】

色変換部としては、色変換層であることが好ましい。色変換部は、有機EL部からの発光を吸収して、波長変換し、可視光の蛍光を発光する蛍光色素を含有するものである。

10

## 【0126】

本発明では、蛍光色素として、無機蛍光体を用いる。本発明で用いることのできる無機蛍光体は液相合成法で合成することが好ましい。

## 【0127】

本発明における液相合成法とは、液体の存在下または液中で無機蛍光体、無機蛍光体前駆体を合成する事であり、冷却晶析をはじめとするあらゆる晶析法や共沈法を含むが反応晶析法であることが好ましい。

## 【0128】

反応晶析法とは、液相中または気相中で原料溶液または原料ガスを混合する事によって無機蛍光体または無機蛍光体前駆体を合成する方法である。本願の反応晶析法は好ましくは液相中での反応であり、より好ましくは液相中での原料溶液の反応である。

20

## 【0129】

無機蛍光体前駆体結晶とは、無機蛍光体の中間生成物であり、前記無機蛍光体前駆体結晶を所定の温度で焼成することにより、無機蛍光体が得られる。

## 【0130】

液相法で前駆体を合成した後、必要に応じて過、蒸発乾固、遠心分離等の方法で回収した後、好ましくは洗浄を行い、更に乾燥、焼成等の諸工程を施してもよく、分級してもよい。

## 【0131】

本発明の無機蛍光体の製造方法では、焼成工程に先立って脱塩工程を経ることにより、前駆体から副塩などの不純物を取り除くことが好ましい。前駆体脱塩後の電気伝導度が0.01~20mS/cmの範囲であることが好ましく、更に好ましくは0.01~10mS/cmであり、特に好ましくは0.01~5mS/cmである。0.01mS/cm未満の電気伝導度にしても特に効果は大きくならないが、生産性が低くなってしまう。また20mS/cmを超えると副塩や不純物が十分に除去できていない為に粒子の粗大化や粒子径分布が広くなり、発光強度が劣化してしまう。

30

## 【0132】

本発明において、上記記載の電気伝導度の測定方法はどのような方法を用いることも可能であるが、市販の電気伝導度測定器を使用すればよい。

## 【0133】

40

本発明における脱塩工程としては、各種膜分離法、凝集沈降法、電気透析法、イオン交換樹脂を用いた方法、ヌーデル水洗法などを適用することが好ましい。また、原料溶液の一つ以上または全部に保護コロイドを混合してもかまわない。本発明で用いられる保護コロイドは、粒子同士の凝集を防ぐために機能しており、特開2001-329262の晶癖制御に用いられている有機ポリマーとは明らかに機能が異なる。本願の保護コロイドは、天然、人工を問わず各種高分子化合物を用いる事ができる。その際、保護コロイドの平均分子量は、10,000以上が好ましく、10,000以上300,000以下がより好ましく、10,000以上30,000以下が特に好ましい。また、本願の保護コロイドは、タンパク質が好ましく、ゼラチンが特に好ましい。また、単一の組成である必要はなく、各種バインダーを混合してもよい。

50

## 【0134】

ここで言う平均粒径とは、粒子が立方体あるいは八面体の所謂、正常晶の場合には、粒子の稜の長さを言う。又、正常晶でない場合、例えば球状、棒状あるいは平板状粒子の場合には、粒子の体積と同等な球を考えた時の直径を言う。

## 【0135】

又、粒子は単分散であることが好ましい。ここで言う単分散とは、下記式で求められる単分散度が40%以下の場合を示す。本発明において、単分散度としては30%以下が更に好ましく、0.1~20%が特に好ましい。

## 【0136】

単分散度 = (粒径の標準偏差 / 粒径の平均値) × 100

10

本発明においては、無機蛍光体前駆体の乾燥方法には特に限定はなく、真空乾燥、気流乾燥、流動層乾燥、噴霧乾燥等、あらゆる方法が用いられる。

## 【0137】

本発明においては、無機蛍光体前駆体の焼成温度、時間に特に限定はなく、無機蛍光体の種類に応じて適宜選択できる。更に、焼成時のガス雰囲気は、酸化性雰囲気、還元性雰囲気又は不活性雰囲気の何れでもよく、目的に応じて適宜選択できる。焼成装置としても特に限定はなく、あらゆる装置を使用することができる。例えば箱型炉や坩堝炉、ロータリーキルン等が好ましく用いられる。

## 【0138】

焼成時に焼結防止剤を添加しても添加しなくともよい。添加する場合は、前駆体形成時にスラリーとして添加してもよく、又、粉状のものを乾燥済前駆体と混合して焼成する方法も好ましく用いられる。更に、焼結防止剤に特に限定はなく、無機蛍光体の種類、焼成条件によって適宜選択される。例えば、無機蛍光体の焼成温度域によって800℃以下での焼成にはTiO<sub>2</sub>等の金属酸化物が、1000℃以下での焼成にはSiO<sub>2</sub>が、1700℃以下での焼成にはAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が、それぞれ好ましく使用される。

20

## 【0139】

本発明で用いる無機蛍光体は、平均粒径は0.05~1.0μmであるが、0.8μm以下であることが好ましい。ここで無機蛍光体の粒径は、球換算粒径を意味する。球換算粒径とは、粒子の体積と同体積の球を想定し、該球の粒径をもって表した粒径である。

## 【0140】

また、粒径分布も上記と同様の理由から予め狭い方が有利であり、具体的には、粒径分布の変動係数が100%以下であることが好ましく、70%以下であることが更に好ましい。ここで粒径分布の変動係数(粒子分布の広さ)とは、下式によって定義される値である。

30

## 【0141】

粒径分布の広さ(変動係数) [%]

= (粒子サイズ分布の標準偏差 / 粒子サイズの平均値) × 100

上記無機系蛍光体は、必要に応じて表面改質処理を施してもよく、その方法としてはシランカップリング剤等の化学的処理によるものや、サブミクロンオーダーの微粒子等の添加による物理的処理によるもの、さらにはそれらの併用によるもの等が挙げられる。

40

## 【0142】

希土類錯体系蛍光体としては、希土類金属としてCe、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb等を有するものが挙げられ、錯体を形成する有機配位子としては、芳香族系、非芳香族系のどちらでも良く、好ましく下記一般式(B)で表される化合物が好ましい。

## 【0143】

一般式(B)  $Xa - (L_x) - (L_y)_n - (L_z) - Ya$

[式中、L<sub>x</sub>、L<sub>y</sub>、L<sub>z</sub>はそれぞれ独立に2個以上の結合手を持つ原子を表わし、nは0または1を表わし、XaはL<sub>x</sub>の隣接位に配位可能な原子を有する置換基を表わし、YaはL<sub>z</sub>の隣接位に配位可能な原子を有する置換基を表わす。さらにXaの任意の部分と

50

$L_x$  とは互いに縮合して環を形成してもよく、 $Y_a$  の任意の部分と  $L_z$  とは互いに縮合して環を形成してもよく、 $L_x$  と  $L_z$  とは互いに縮合して環を形成してもよく、さらに分子内に芳香族炭化水素環または芳香族複素環が少なくとも一つ存在する。ただし、 $X_a - (L_x) - (L_y)_n - (L_z) - Y_a$  が  $\beta$ -ジケトン誘導体や  $\beta$ -ケトエステル誘導体、 $\beta$ -ケトアミド誘導体又は前記ケトンの酸素原子を硫黄原子又は  $-N(R_{201})-$  に置き換えたもの、クラウンエーテルやアザクラウンエーテルまたはチアクラウンエーテルまたはクラウンエーテルの酸素原子を任意の数硫黄原子または  $-N(R_{201})-$  に置き換えたクラウンエーテルを表わす場合には芳香族炭化水素環または芳香族複素環は無くてもよい。 $-N(R_{201})-$  において、 $R_{201}$  は、水素原子、置換または無置換のアルキル基、置換または無置換のアリール基を表す。]

10

一般式 (B) において、 $X_a$  および  $Y_a$  で表される配位可能な原子とは、具体的には酸素原子、窒素原子、硫黄原子、セレン原子、テルル原子であり、特に酸素原子、窒素原子、硫黄原子であることが好ましい。

#### 【0144】

一般式 (B) において、 $L_x$ 、 $L_y$ 、 $L_z$  で表される2個以上の結合手を持つ原子としては、特に制限はないが、代表的には炭素原子、酸素原子、窒素原子、シリコン原子、チタン原子等が挙げられるが、このましいものは炭素原子である。

#### 【0145】

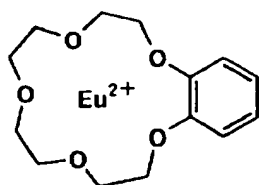
以下に一般式 (B) で表される希土類錯体系蛍光体の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

20

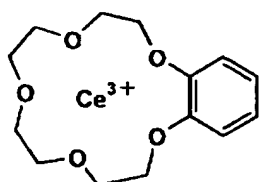
#### 【0146】

#### 【化9】

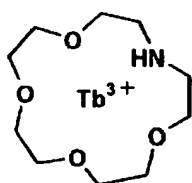
RE-1



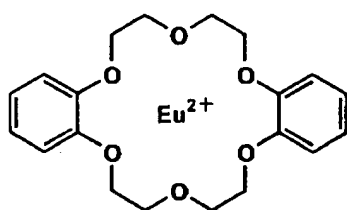
RE-2



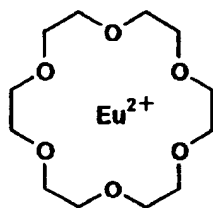
RE-3



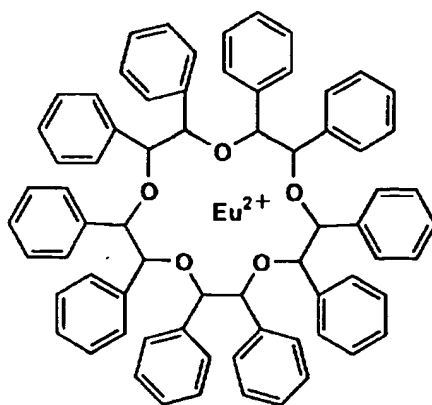
RE-4



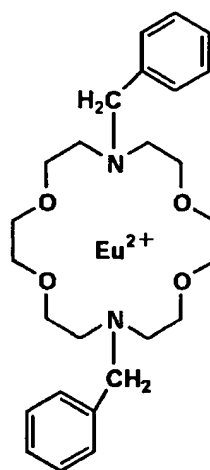
RE-5



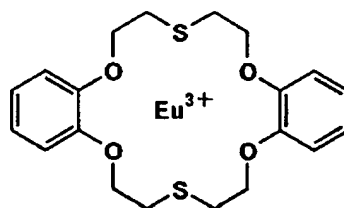
RE-6



RE-7



RE-8



[ 0 1 4 7 ]  
[ 化 1 0 ]

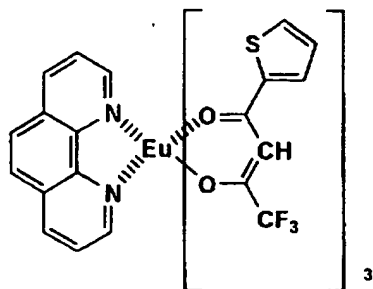
10

20

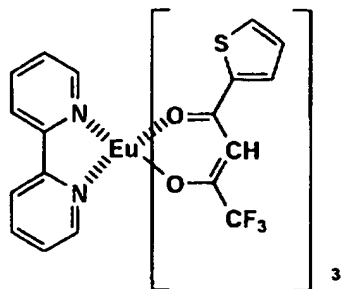
30

40

RE-9

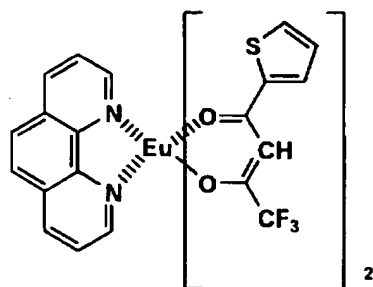


RE-13

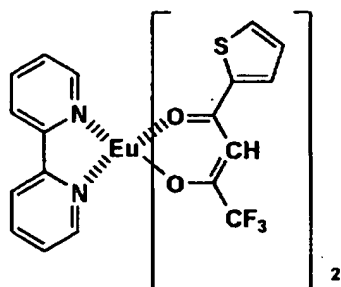


10

RE-10

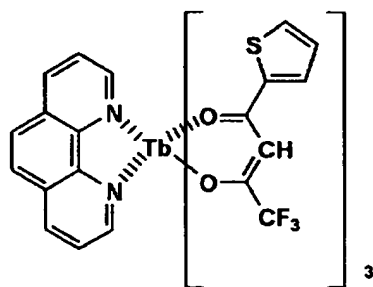


RE-14

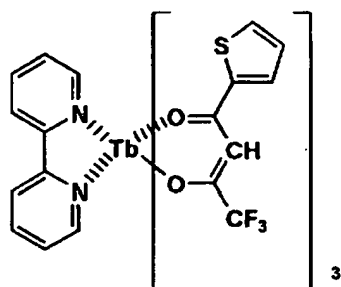


20

RE-11

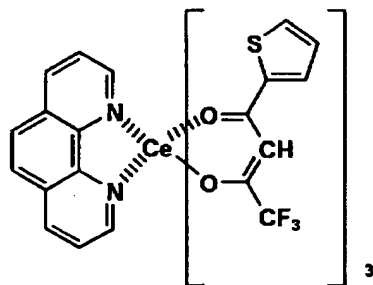


RE-15

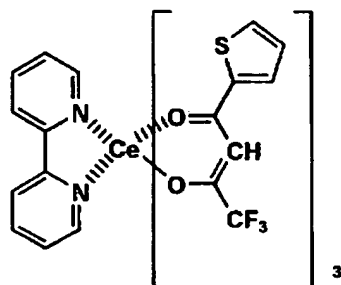


30

RE-12



RE-16

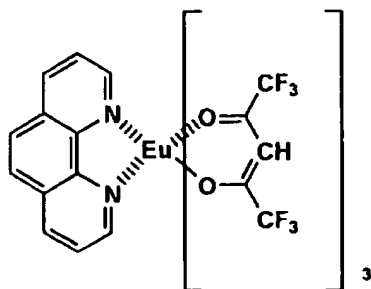


40

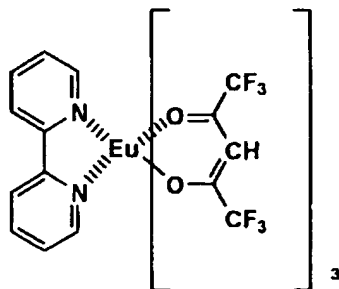
【 0 1 4 8 】

【 化 1 1 】

RE-17

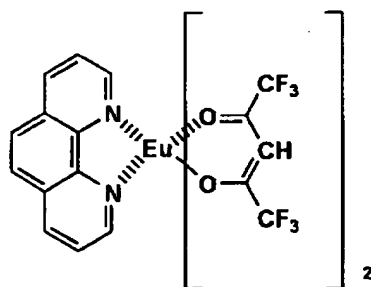


RE-21

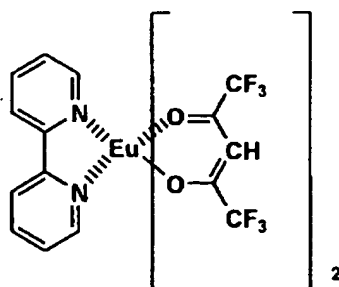


10

RE-18

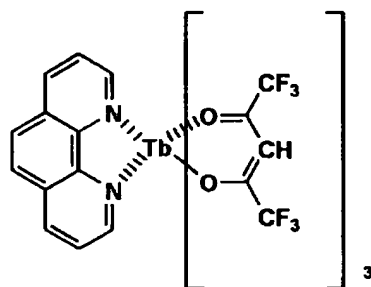


RE-22

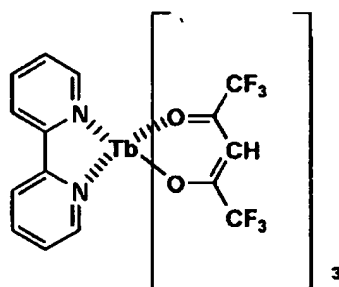


20

RE-19

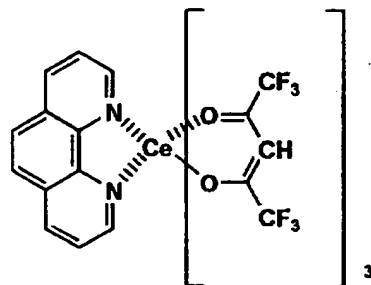


RE-23

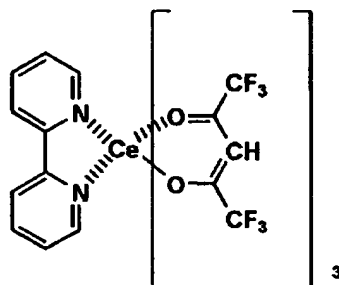


30

RE-20



RE-24



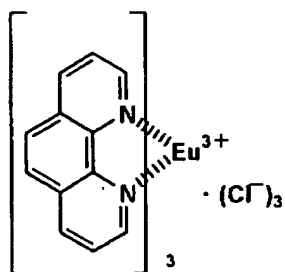
40

【 0 1 4 9 】

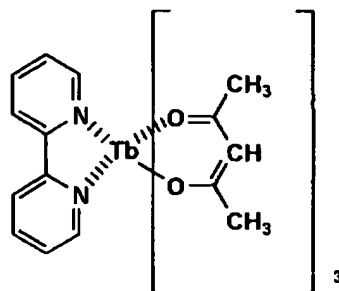
【 化 1 2 】



RE-25

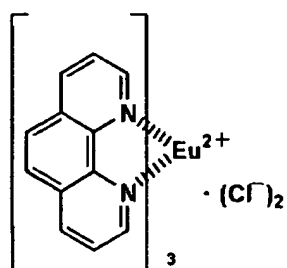


RE-29



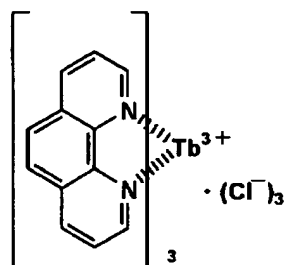
10

RE-26



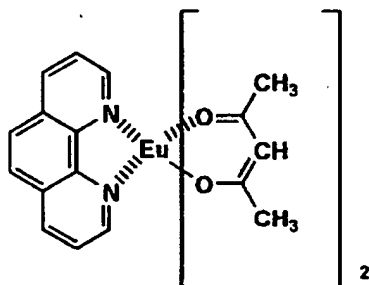
20

RE-27



30

RE-28

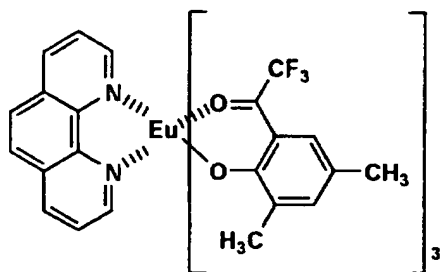


40

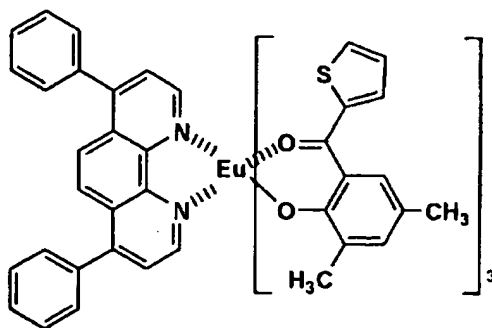
【 0 1 5 0 】

【 化 1 3 】

RF-1

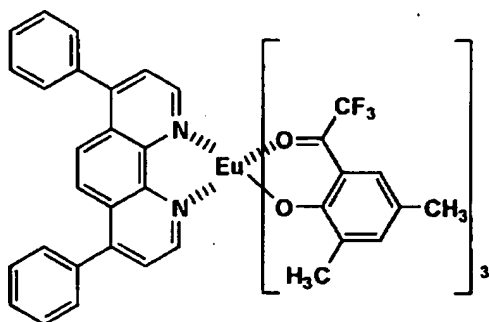


RF-5

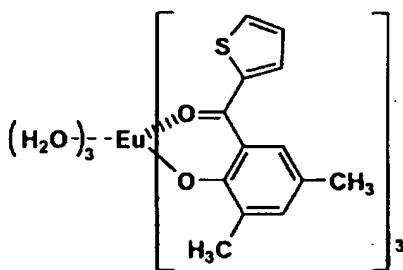


10

RF-2

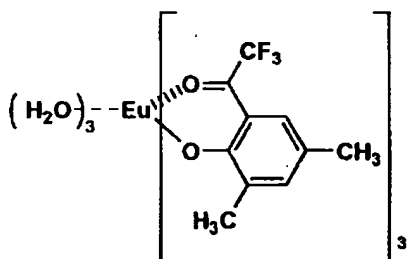


RF-6

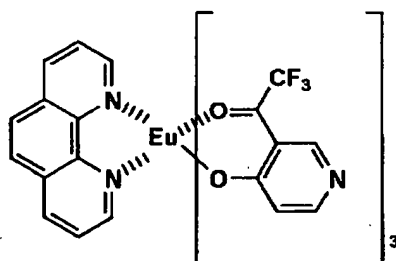


20

RF-3

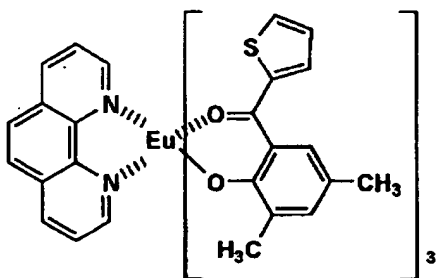


RF-7

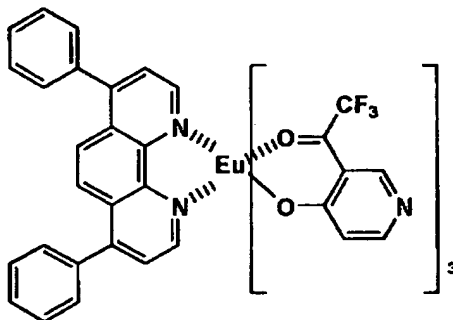


30

RF-4



RF-8

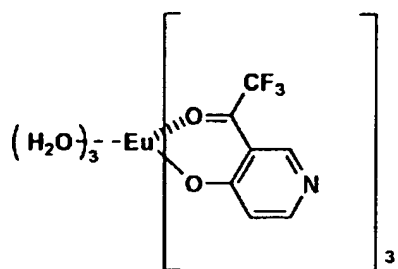


40

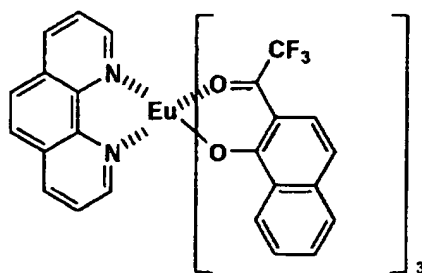
【0151】

【化14】

RF-9

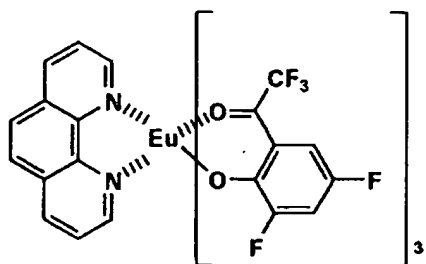


RF-13

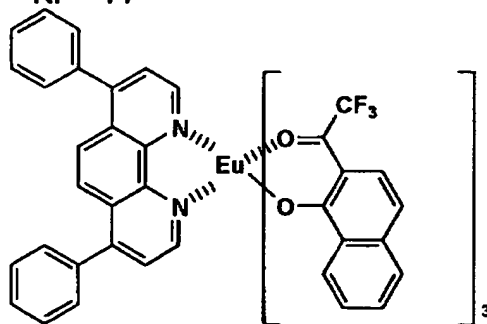


10

RF-10

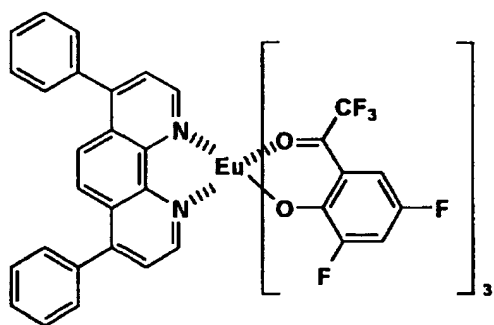


RF-14

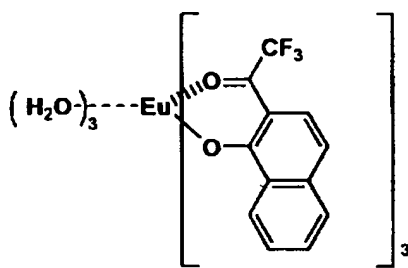


20

RF-11

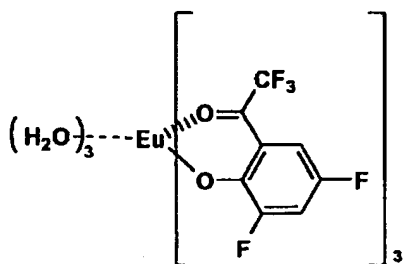


RF-15

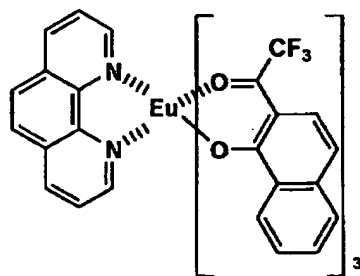


30

RF-12



RF-16

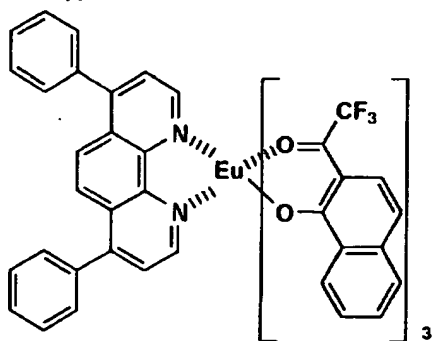


40

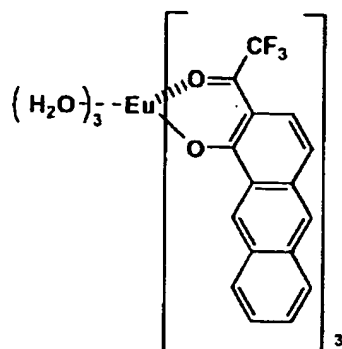
【 0 1 5 2 】

【 化 1 5 】

RF-17

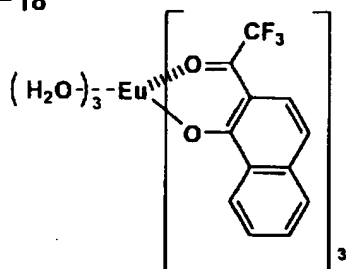


RF-21



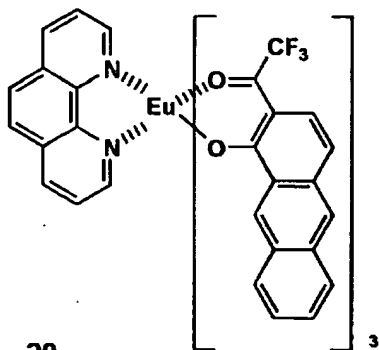
10

RF-18



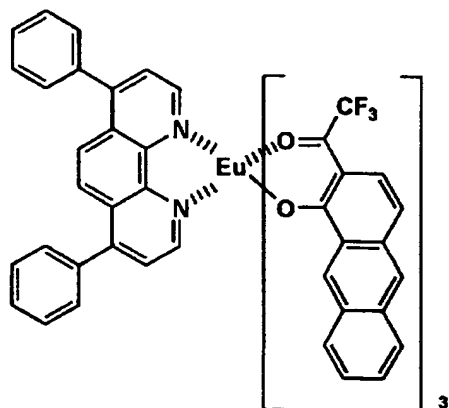
20

RF-19



30

RF-20



40

## 【0153】

色変換部を設ける場所は、前記光学的微小共振器構造を有する有機EL部からの発光を吸収できる位置であれば特に限定はないが、透明電極と透明基体との間、または、透明基体の前記透明電極とは反対側（発光を取り出す前側）に設けることが好ましい。

## 【0154】

上記色変換部は、上記無機蛍光体を蒸着あるいはスパッタリング法による製膜や、適当な 50

樹脂をバインダとしてその中に分散させた塗布膜等いずれの形態であっても構わない。膜厚は、100nm～5mm程度が適当である。ここで、適当な樹脂をバインダとしてその中に分散させた塗布膜とする場合、無機蛍光体の分散濃度は、蛍光の濃度消光を起こすことがなく、かつ、有機EL部からの発光を十分に吸収できる範囲であればよい。無機蛍光体の種類によるが、使用する樹脂1gに対して $10^{-7} \sim 10^{-3}$ モル程度が適当である。無機蛍光体の場合は、濃度消光がほとんど問題とならないため、樹脂1gに対して0.1～10g程度使用できる。

#### 【0155】

本発明の有機EL素子は、照明用や露光光源のような一種のランプとして使用しても良いし、画像を投影するタイプのプロジェクション装置や、画像を直接視認するタイプの表示装置（ディスプレイ）として使用しても良い。動画再生用の表示装置として使用する場合は、駆動方式は単純マトリクス（パッシブマトリクス）方式でもアクティブマトリクス方式でもどちらでも良い。

#### 【0156】

##### 【実施例】

以下、実施例を挙げて本発明を詳細に説明するが、本発明の態様はこれに限定されるものではない。

#### 【0157】

##### <無機蛍光体の作製>

無機蛍光体1（赤色無機蛍光体 固相法）

赤色無機蛍光体は、原料として塩化カリウム（KCl）と酸化ユウロピウム（ $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ）とタングステン酸ナトリウム（ $\text{Na}_3(\text{WO}_4)$ ）とをモル比で0.6：0.3：0.1：1.0となるように配合し、適量のフラックスと共にボールミルで混合し、1,400℃酸化条件下で2時間焼成し無機蛍光体1（ $\text{K}_5\text{Eu}_{2.5}(\text{WO}_4)_6.25$ ）を得た。

#### 【0158】

無機蛍光体2（赤色無機蛍光体 液相法）

水1000mlを溶液[A]とした。水500mlにカリウムのイオン濃度が0.4659mol/l、ユウロピウムのイオン濃度が0.0388mol/lとなるように塩化カリウム、硝酸ユウロピウム六水和物を溶解し溶液[B]とした。水500mlにタングステン酸のイオン濃度が0.7763mol/lとなるようにタングステン酸ナトリウムを溶解し溶液[C]とした。

#### 【0159】

図1の反応容器に溶液[A]（21）を入れ温度を40℃に保ち、攪拌翼を用いて攪拌を行った。その状態で同じく40℃に保った溶液[B]（22）、溶液[C]（23）を溶液[A]（21）の入った反応容器下部ノズルより100ml/minの速度で等速添加を行った。添加後10分間熟成を行い、前駆体2を得た。その後前駆体2を濾過乾燥し乾燥前駆体2を得た。さらに乾燥前駆体2を1,400℃酸化条件下で2時間焼成し無機蛍光体2を得た。

#### 【0160】

無機蛍光体3（緑色無機蛍光体 固相法）

緑色無機蛍光体は、原料として酸化バリウム（BaO）、酸化珪素（ $\text{SiO}_2$ ）をモル比で2対1に配合する。次に、この混合物に対して所定量の酸化ユウロピウム（ $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ）を添加し、ボールミルで混合後、1,000℃5% $\text{H}_2$ －95% $\text{N}_2$ 雰囲気条件下で2時間焼成し無機蛍光体3を得た。

#### 【0161】

無機蛍光体4（緑色無機蛍光体 液相法）

水1000mlを溶液[A]とした。水500mlにシリコンのイオン濃度が0.5000mol/lとなるように、メタ珪酸ナトリウムを溶解し溶液[B]とした。水500mlにバリウムのイオン濃度が0.9500mol/l、マンガンのイオン濃度が0.05

0.0 mol/l となるように硝酸バリウムと硝酸ユウロピウム六水和物を溶解し溶液 [C] とした。

#### 【0162】

図1の反応容器に溶液 [A] を入れ温度を 40℃ に保ち、攪拌翼を用いて攪拌を行った。その状態で同じく 40℃ に保った溶液 [B]、[C] を溶液 [A] の入った反応容器下部ノズルより 100 ml/min の速度で等速添加を行った。添加後 10 分間熟成を行い、前駆体 4 を得た。その後前駆体 4 を濾過乾燥し乾燥前駆体 4 を得た。

さらに乾燥前駆体 4 を 1,000℃ 5% H<sub>2</sub> - 95% N<sub>2</sub> 雰囲気条件下で 2 時間焼成し無機蛍光体 4 を得た。

#### 【0163】

無機蛍光体 5 (青色無機蛍光体 固相法)

青色無機蛍光体は、まず、原料として炭酸バリウム (BaCO<sub>3</sub>)、炭酸マグネシウム (MgCO<sub>3</sub>)、酸化アルミニウム ( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) をモル比で 1 対 1 対 5 に配合する。次に、この混合物に対して、所定量の酸化ユウロピウム (Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) を添加する。そして、適量のフラックス (AlF<sub>3</sub>, BaCl<sub>2</sub>) と共にボールミルで混合し、1,600℃還元条件下で 2 時間焼成し無機蛍光体 5 を得た。

#### 【0164】

無機蛍光体 6 (青色無機蛍光体 液相法)

水 1000 ml を溶液 [A] とした。水 500 ml にバリウムのイオン濃度が 0.0900 mol/l、マグネシウムのイオン濃度が 0.1000 mol/l、ユウロピウムのイオン濃度が 0.01 mol/l となるように、塩化バリウム 2 水和物、塩化マグネシウム 6 水和物、塩化ユウロピウム 6 水和物を溶解し溶液 [B] とした。水 500 ml にアルミニウムのイオン濃度が 1.000 mol/l となるように塩化アルミニウム 6 水和物を溶解し溶液 [C] とした。

#### 【0165】

図1の反応容器に溶液 [A] を入れ温度を 40℃ に保ち、攪拌翼を用いて攪拌を行った。その状態で同じく 40℃ に保った溶液 [B]、[C] を溶液 [A] の入った反応容器下部ノズルより 100 ml/min の速度で等速添加を行った。添加後 10 分間熟成を行い、前駆体 6 を得た。その後前駆体 6 を濾過乾燥し乾燥前駆体 6 を得た。さらに乾燥前駆体 6 を 1,600℃還元条件下で 2 時間焼成し無機蛍光体 6 を得た。

#### 【0166】

大塚電子(株) 蛍光スペクトル測定装置を用いて、147 nm 励起における発光強度測定を行い、比較例である無機蛍光体の発光強度を 100% としたときの無機蛍光体の相対発光強度は以下ようになった。また、無機蛍光体の粒径を走査型電子顕微鏡で観察し、粒子 500 個の平均粒径を測定した。

#### 【0167】

【表 1】

無機蛍光体No.	相対発光強度	平均粒径
1 (比較例)	100%	2.1 $\mu$ m
2 (本発明)	148%	0.5 $\mu$ m
3 (比較例)	100%	4.2 $\mu$ m
4 (本発明)	139%	0.4 $\mu$ m
5 (比較例)	100%	3.6 $\mu$ m
6 (本発明)	158%	0.6 $\mu$ m

#### 【0168】

以上のように本発明の無機蛍光体粒子は優れた特性を持つことが明らかとなった。また平均粒径が小さくなくても、相対発光強度が減少しないという長所を持つことがわかる。

【0169】

#### 実施例 1

サイズ  $25\text{ mm} \times 75\text{ mm}$ 、厚さ  $0.1\text{ mm}$  の市販 P E S (ポリエーテルスルホン) フィルム (住友ベークライト (株) 製スミライト F S - 1300) 上に、R F マグネトロンスパッタ法で酸化ケイ素層 ( $\text{SiO}_2$ )、酸化チタン層 ( $\text{TiO}_2$ ) の順で最後が酸化チタン層になるように、交互に各 3 層積層した誘電体ミラーを形成した。このとき、酸化ケイ素層、酸化チタン層の膜厚は、それぞれ、 $69\text{ nm}$ 、 $42\text{ nm}$  とした。

【0170】

なお、この誘電体ミラーは、素子から放出される光の波長を  $405\text{ nm}$  として設計した。

【0171】

以上のようにして、透明樹脂フィルムを構成材料とし、誘電体ミラー構造を有する透明基板を作製することができた。

【0172】

誘電体ミラーを設けたことで、P E S フィルム単独の場合に比べて、防湿性は格段に向上した。

【0173】

#### 実施例 2

実施例 1 において、酸化ケイ素層を酸化ケイ素層に、酸化チタン層を酸化チタン層に変更した以外は、実施例 1 と同様にして、透明樹脂フィルムを構成材料とし、誘電体ミラー構造を有する透明基板を作製したところ、実施例 1 の透明基板に比べ、防湿性が更に向上した。

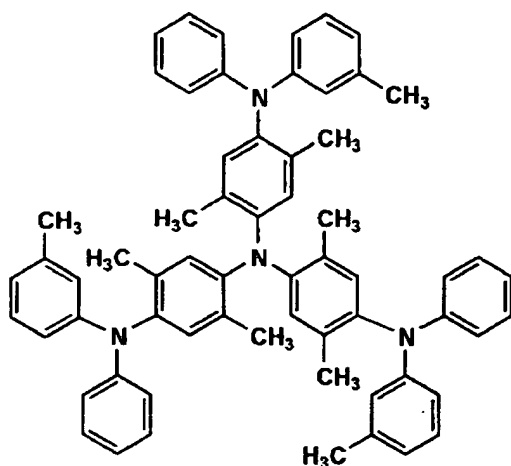
【0174】

#### 実施例 3

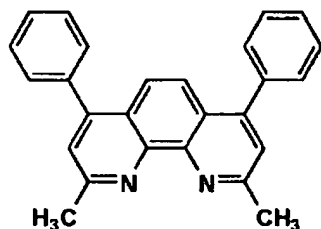
実施例 1 で作製した透明基板の誘電体ミラーの上に R F マグネトロンスパッタ法で、透明電極 (陽極) として、透明導電層 (I T O) を  $50\text{ nm}$  の厚さで形成した。これを有機溶剤で十分に洗浄後、真空蒸着装置内に固定した。まず、正孔輸送層として、m-M T D A T X A を  $20\text{ nm}$ 、発光層として D M P h e n を  $20\text{ nm}$ 、電子輸送層として、バソキュプロイン (B C)  $20\text{ nm}$  蒸着した。これにより、透明導電層と有機化合物薄膜との合計が  $110\text{ nm}$  となった。D M P h e n は、上述の B P - 13 である。以下に m-M T D A T X A と B C の構造式を示す。

【0175】

【化 16】

**m-MTDATXA**

10

**BC**

20

**【0176】**

30

この素子における光学的微小共振器の光学長は、透明導電層と有機化合物薄膜の厚さと屈折率及び誘電体ミラーへの浸み込み量から、上述の式（数1）により、目的とする波長405nmの1.5倍になった。

**【0177】**

陰極としてMgAg合金（10：1）を180nm蒸着した。

＜無機蛍光体を用いた色変換フィルターの作製＞

平均粒径5nmのエアロジル0.16gにエタノール15gおよびγ-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン0.22gを加えて開放系室温下1時間攪拌した。この混合物と無機蛍光体1の20gとを乳鉢に移し、よくすり混ぜた後、70℃のオープンで2時間、さらに120℃のオープンで2時間加熱し、表面改質した無機蛍光体1を得た。

40

**【0178】**

また、同様にして、無機蛍光体2～6の表面改質も行った。

上記の表面改質を施した無機蛍光体1の10gに、トルエン／エタノール＝1／1の混合溶液（300g）で溶解されたブチラル（BX-1）30gを加え、攪拌した後、Wet膜厚200μmでガラス上に塗布した。得られた塗布済みガラスを100℃のオープンで4時間加熱乾燥し、本発明の色変換部としての赤色変換フィルター（F-1）を作製した。

**【0179】**

また、これと同じ方法で無機蛍光体3を塗設した緑色変換フィルター（F-3）および無機蛍光体5を塗設した青色変換フィルター（F-5）を作製した。同様にして、無機蛍光

50



体 2, 4, 6 を塗設したフィルター F-2、F-4、F-6 を作製した。

【0180】

続いて、透明樹脂フィルムの透明基体の下側に、色変換部として青色変換フィルター (F-5) をストライプ状に貼り付けた。本実施例の有機 EL 素子は、以下のような構成である。

【0181】

色変換部／透明基体／誘電体ミラー／透明電極／有機化合物薄膜／金属電極

以上により、光学的微小共振器構造を有する有機エレクトロルミネッセンス素子が作製された。

【0182】

この素子に 8 V の電圧を印加したところ、鮮明な青色の発光が得られた。発光スペクトルの極大発光波長は 448 nm、CIE 色度座標上で、(0.15, 0.06) となった。

【0183】

さらに、上記色変換部の青色変換フィルター (F-5) を、緑色変換フィルター (F-3) または赤色変換フィルター (F-1) に代えた有機 EL 素子を作製した。その結果、緑色変換フィルター (F-3) を設けた有機 EL 素子からは、極大発光波長 532 nm、CIE 色度座標上 (0.24, 0.63) の緑色光が、赤色変換フィルター (F-1) を設けた有機 EL 素子からは、極大発光波長 615 nm、CIE 色度座標上 (0.63, 0.33) の赤色光が、それぞれ得られた。

【0184】

また、以下のような色変換部の位置を透明基体の上側に変更した以下の層構成の有機 EL 素子を作製した。

【0185】

透明基体／色変換部／誘導体ミラー／透明電極／有機化合物薄膜／金属電極

この場合も、上記青、緑、赤色とほぼ同様の極大発光波長、CIE 色度座標の発光スペクトルが得られた。

【0186】

尚、使用した透明基板を実施例 2 で作製したものに變更しても同等の結果を得ることが出来た。

【0187】

比較例 1

実施例 1 で作製した誘電体ミラーにおいて、SiO<sub>2</sub> 層、TiO<sub>2</sub> 層の膜厚を、それぞれ、79 nm、48 nm とした以外は、実施例 1 と全く同様にして、誘電体ミラー構造を有する透明基板を作製した。

【0188】

この誘電体ミラー構造を有する透明基板上に RF マグネトロンスパッタ法で透明導電層 (ITO) を 50 nm 形成した。これら基板を有機溶剤で十分に洗浄後、真空蒸着装置内に固定した。まず、正孔輸送層として、m-MTDATA を 40 nm、発光層として DPVBi を 25 nm 蒸着、電子輸送層として、Alq<sub>3</sub> を 10 nm 蒸着した。これにより、透明導電層と有機化合物層の合計が 125 nm となった。

【0189】

以下に、m-MTDATA、DPVBi、Alq<sub>3</sub> の構造式を示す。

【0190】

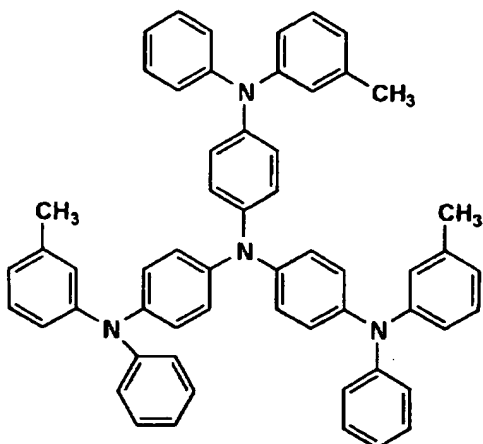
【化 17】

10

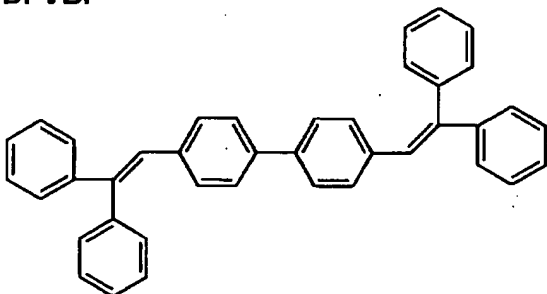
20

30

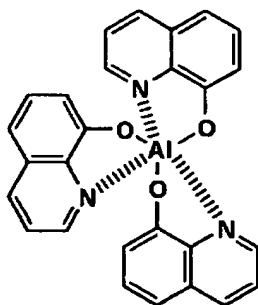
40

**m-MTDATA**

10

**DPVBi**

20

**Alq<sub>3</sub>**

30

**【0191】**

この素子における光学的微小共振器の光学長は、透明導電層と有機化合物薄膜の厚さと屈折率及び誘電体ミラーへの浸み込み量から、上述の式（数1）により、目的とする波長460nmの1.5倍になった。最後に陰極としてMgAg合金（10：1）を180nm 40蒸着した。

**【0192】**

<有機蛍光体を用いた色変換部の作製>

有機蛍光体を用いた色変換部は、特開平3-152897号公報と同様にして作製した。具体的には、緑色変換部は前記公報に記載のクマリン153をポリメチルメタクリレート（PMMA）分散膜とし、赤色変換部は前記公報に記載のフェノキサジン9とピリジン1のPMMA分散膜としたものを用いた。

**【0193】**

透明樹脂フィルムの透明基体の下側に、色変換部として緑色変換部をストライプ状に貼り付けた。この素子に8Vの電圧を印加したところ、緑色の発光が得られた。発光スペクト 50

ルの極大発光波長は 532 nm、CIE 色度座標上で、(0.24, 0.63) となった。

#### 【0194】

さらに、上記緑色変換部を、赤色変換部に代えた有機 EL 素子を作製した。この素子に 8 V の電圧を印加したところ、赤色の発光が得られた。発光スペクトルの極大発光波長は 615 nm、CIE 色度座標上で (0.63, 0.32) となった。

#### 【0195】

以上により、光学的微小共振器構造を有する有機エレクトロルミネッセンス素子が作製されたが、発光層からの光が青紫色の場合の上記実施例 2 に比べると、緑色、及び赤色の発光輝度はいずれも低い値であった。また、この場合、発光層からの光が青色であるため色変換部を要さず、青色の光学的微小共振器構造を有する有機エレクトロルミネッセンス素子は、視野角が得られずに、作製が困難となる欠点がある。

#### 【0196】

##### 比較例 2

上記実施例 3 において、SiO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub> を各 3 層積層した誘電体ミラーを形成する工程を省いた以外は、実施例 3 と同様にして、有機エレクトロルミネッセンス素子を作製した。この時、本比較例の有機 EL 素子の層構成は、色変換部／透明基体／透明電極／有機化合物薄膜／金属電極である。

#### 【0197】

青色光、緑色光、赤色光の強度はそれぞれ、実施例 3 の 0.27 倍、0.33 倍、0.24 倍であった。

#### 【0198】

##### 比較例 3

上記比較例 1 において、SiO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub> を各 3 層積層した誘電体ミラーを形成する工程を省いた以外は、比較例 1 と同様に、有機エレクトロルミネッセンス素子を作製した。この時、本比較例の有機 EL 素子の層構成は、色変換部／透明基体／透明電極／有機化合物薄膜／金属電極である。

#### 【0199】

緑色光、赤色光の強度はそれぞれ、比較例 1 の 0.40 倍、0.33 倍であった。有機 EL 部からの青色発光を色変換した場合は、有機 EL 部からの青紫色発光を色変換した場合に比べると、光学的微小共振器構造を導入することによる発光強度の増大効果は小さいことがわかる。

#### 【0200】

##### 比較例 4

上記実施例 3 において、色変換部を作製する工程を省いた以外は、実施例 3 と同様に、有機エレクトロルミネッセンス素子を作製した。本比較例の発光スペクトルは、極大発光波長 405 nm、半値幅 12 nm、CIE 色度座標 (x=0.16, y=0.036) の青紫色の発光を得ることができた。ところが、発光の放射パターンは、視野角が得られないため表示装置には適さないことがわかった。

#### 【0201】

##### 実施例 4

以下、上記実施例 3 で作製した本発明の有機 EL 素子から構成される本発明の表示装置の一例を図面に基づいて以下に説明する。

#### 【0202】

図 2 は、有機 EL 素子の発光により画像情報の表示を行う、例えば、携帯電話等のディスプレイの模式図である。

#### 【0203】

ディスプレイ 1 は、複数の画素 3 を有する表示部 A、画像情報に基づいて表示部 A の画像

10

20

30

40

50

走査を行う制御部 B 等からなる。

【0204】

制御部 B は、表示部 A と電氣的に接続され、複数の画素 3 それぞれに外部からの画像情報に基づいて走査信号と画像データ信号を送り、走査信号により走査線毎の画素 3 が画像データ信号に応じて順次発光して画像走査を行って画像情報を表示部 A に表示する。

【0205】

図 3 は、表示部 A の模式図である。

表示部 A は基体上に、複数の走査線 5 およびデータ線 6 を含む配線部と、複数の画素 3 等とを有する。表示部 A の主要な部材の説明を以下に行う。

【0206】

図においては、画素 3 の発光した光が、白矢印方向（下方向）へ取り出される場合を示している。

【0207】

配線部の走査線 5 および複数のデータ線 6 は、それぞれ導電材料からなり、走査線 5 とデータ線 6 は格子状に直交して、直交する位置で画素 3 に接続している（詳細不図示）。

【0208】

画素 3 は、走査線 5 から走査信号が印加されると、データ線 6 から画像データ信号を受け取り、受け取った画像データに応じて発光する。発光の色が赤領域の画素、緑領域の画素、青領域の画素を、適宜、同一基体上に並置することによって、フルカラー表示が可能となる。

【0209】

次に、画素 3 の発光プロセスを説明する。

図 4 は、画素 3 の模式図である。

【0210】

画素 3 は、有機 EL 素子 10、スイッチングトランジスタ 11、駆動トランジスタ 12、コンデンサ 13 等を備えている。

【0211】

図において、制御部 B からデータ線 6 を介してスイッチングトランジスタ 11 のドレインに画像データ信号が印加される。そして、制御部 B から走査線 5 を介してスイッチングトランジスタ 11 のゲートに走査信号が印加されると、スイッチングトランジスタ 11 の駆動がオンし、ドレインに印加された画像データ信号がコンデンサ 13 と駆動トランジスタ 12 のゲートに伝達される。

【0212】

画像データ信号の伝達により、コンデンサ 13 が画像データ信号の電位に応じて充電されるとともに、駆動トランジスタ 12 の駆動がオンする。駆動トランジスタ 12 は、ドレインが電源ライン 7 に接続され、ソースが有機 EL 素子 10 の電極に接続されており、ゲートに印加された画像データ信号の電位に応じて電源ライン 7 から有機 EL 素子 10 に電流が供給される。

【0213】

制御部 B の順次走査により走査信号が次の走査線 5 に移ると、スイッチングトランジスタ 11 の駆動がオフする。しかし、スイッチングトランジスタ 11 の駆動がオフしてもコンデンサ 13 は充電された画像データ信号の電位を保持するので、駆動トランジスタ 12 の駆動はオン状態が保たれて、次の走査信号の印加が行われるまで有機 EL 素子 10 の発光が継続する。順次走査により次に走査信号が印加されたとき、走査信号に同期した次の画像データ信号の電位に応じて駆動トランジスタ 12 の駆動して有機 EL 素子 10 が発光する。

【0214】

すなわち、有機 EL 素子 10 の発光は、複数の画素 3 それぞれの有機 EL 素子 10 に対して、アクティブ素子であるスイッチングトランジスタ 11 と駆動トランジスタ 12 を設けて、複数の画素 3 それぞれの有機 EL 素子 10 の発光を行っている。このような発光方法

10

20

30

40

50

をアクティブマトリクス方式と呼んでいる。

【0215】

ここで、有機EL素子10の発光は、複数の階調電位を持つ多値の画像データ信号による複数の階調の発光でも良いし、2値の画像データ信号による所定の発光量のオン、オフでも良い。

【0216】

また、コンデンサ13の電位の保持は、次の走査信号の印加まで継続して保持しても良いし、次の走査信号が印加される直前に放電させても良い。

【0217】

本発明においては、上述したアクティブマトリクス方式に限らず、走査信号が走査されたときのみデータ信号に応じて有機EL素子を発光させるパッシブマトリクス方式の発光駆動でも良い。

【0218】

図5は、画素3の有機EL素子10の部分のみ抜き出し、厚さ方向から見た断面図である。

【0219】

図5(a)と図5(b)はそれぞれ色変換部の配置が異なる態様を表している。図5(a)において有機EL素子10は、透明基体である透明樹脂フィルム10eの上側に有機EL部Yを、下側に色変換部Xを積層した態様であり、図5(b)において有機EL素子10は、透明樹脂フィルム10eの上側に色変換部Xと有機EL部Yをこの順序で積層した態様である。

【0220】

図中、参照符号の10aは金属電極、10bは発光層を含む有機化合物薄膜、10cは透明電極、10dは誘電体ミラー、10eは透明樹脂フィルム、10fは色変換層である。

【0221】

金属電極10aおよび透明電極10cを介して有機化合物薄膜10bに電流が供給されると電流量に応じて発光する。このときの発光色は、本発明において好ましくは青紫領域の色である。そして、この青紫領域の色の発光は、誘電体ミラー10dと、光反射部としての金属電極10aの間で増幅され、図中の下側方向へ指向性を有する光強度の高い光として取り出される。そして、透明樹脂フィルム10eを介して、または、介さずに、色変換層10fに吸収され、色変換層が赤色変換能を有する場合には赤領域の、緑色変換能を有する場合には緑領域の、青色変換能を有する場合には青領域の色の発光を、図中白矢印のような方向に取り出すことが出来る。

【0222】

図6は、パッシブマトリクス方式によるディスプレイAの模式図である。

図において、複数の走査線5と複数の画像データ線6が画素3を挟んで対向して格子状に設けられている。

【0223】

順次走査により走査線5の走査信号が印加されたとき、印加された走査線5に接続している画素3が画像データ信号に応じて発光する。

【0224】

パッシブマトリクス方式では画素3にアクティブ素子が無く、製造コストの低減が計れる。

【0225】

【発明の効果】

高い発光効率を有し、視野角が広く、且つ、角度による色変化のない有機EL素子とその発光方法、前記有機EL素子を用いた表示装置とその表示方法、および、携帯適正があり、透湿性が低い、有機EL素子に適用可能な透明基板を提供することが出来た。

【図面の簡単な説明】

【図1】無機蛍光体の前駆体の製造装置の一例を示す概略図。

10

20

30

40

50

【図2】有機EL素子から構成される表示装置の一例を示した模式図である。

【図3】表示部の模式図である。

【図4】画素の模式図である。

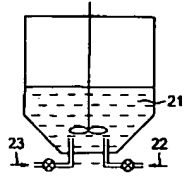
【図5】有機EL素子を厚さ方向から見た断面図である。

【図6】パッシブマトリクス方式による表示装置の模式図である。

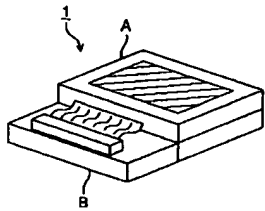
【符号の説明】

- 1 ディスプレイ
- 3 画素
- 5 走査線
- 6 データ線 10
- 7 電源ライン
- 10 有機EL素子
- 10a 金属電極
- 10b 有機化合物薄膜
- 10c 透明電極
- 10d 誘電体ミラー
- 10e 透明樹脂フィルム
- 10f 色変換層
- 11 スイッチングトランジスタ
- 12 駆動トランジスタ 20
- 13 コンデンサ
- A 表示部（ディスプレイ）
- B 制御部
- X 色変換部
- Y 有機EL部
- 21 溶液 [A]
- 22 溶液 [B]
- 23 溶液 [C]

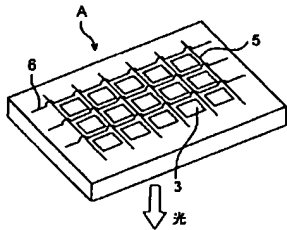
【図 1】



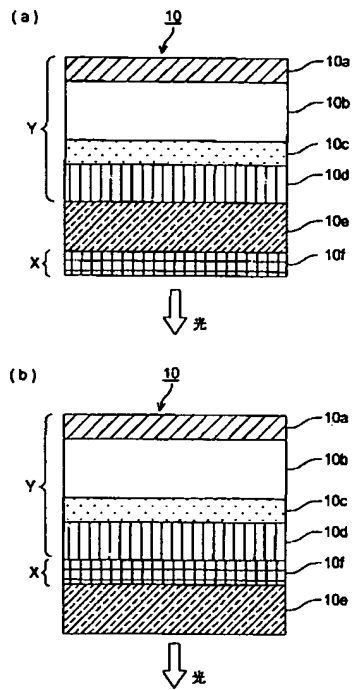
【図 2】



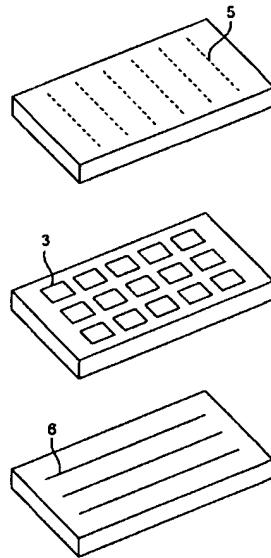
【図 3】



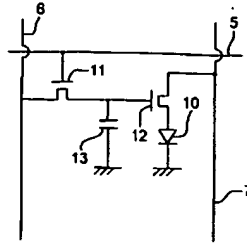
【図 5】



【図 6】



【図 4】



---

フロントページの続き

(72)発明者 星野 秀樹

東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会社内

Fターム(参考) 3K007 AB03 AB04 AB13 AB17 BA07 BB06 CA06 CB04 CC01 DB03